



Effets de la température et de l'irradiation sur le comportement du chlore 37 dans le graphite nucléaire : conséquences sur la mobilité du chlore 36 dans les graphites irradiés

Antoine Blondel

► To cite this version:

Antoine Blondel. Effets de la température et de l'irradiation sur le comportement du chlore 37 dans le graphite nucléaire : conséquences sur la mobilité du chlore 36 dans les graphites irradiés. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10323 . tel-01202855

HAL Id: tel-01202855

<https://theses.hal.science/tel-01202855>

Submitted on 21 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET D'ASTROPHYSIQUE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 19 Décembre 2013

par

Mr. Antoine BLONDEL

**Effets de la température et de l'irradiation sur
le comportement du chlore 37 dans le graphite nucléaire :
Conséquences sur la mobilité du chlore 36 dans les graphites irradiés**

Directrice de thèse : Mme. Nathalie MONCOFFRE

JURY :

Mr Emmanuel BALANZAT	Rapporteur
Mr Gérard BALDACCHINO	Rapporteur
Mme Nathalie MONCOFFRE	Directrice de thèse
Mme Nelly TOULHOAT	Co-directrice de thèse
Mme Christine LAMOUROUX	Examinatrice
Mme Laurence PETIT	Examinatrice
Mr Laurent PETIT	Examineur
Mr Gérard PANCZER	Examineur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Secrétaire Général

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Administrateur provisoire : M. le Professeur G. KIRKORIAN

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. BERNARD

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-DESCHAMPS

Table des matières

TABLE DES MATIERES.....	5
REMERCIEMENT	9
GLOSSAIRE	11
RESUME	13
INTRODUCTION.....	15
CHAPITRE 1 : CONTEXTE ET ETAT DE L'ART	17
I. CONTEXTE DE L'ETUDE	17
1. <i>Historique de la filière UNGG</i>	17
2. <i>Fonctionnement des réacteurs nucléaires UNGG.....</i>	18
3. <i>Optimisation de la filière UNGG</i>	26
II. LE GRAPHITE NUCLEAIRE	27
1. <i>Le graphite : une structure allotropique du carbone</i>	27
2. <i>Synthèse et structure du graphite nucléaire</i>	28
3. <i>Porosité du graphite nucléaire.....</i>	34
4. <i>Teneurs en impuretés</i>	37
5. <i>La gestion des déchets graphités.....</i>	38
III. ETAT DE L'ART SUR L'EVOLUTION DU GRAPHITE NUCLEAIRE EN REACTEUR	43
1. <i>Effets de la température et de l'oxydation thermique du graphite</i>	43
2. <i>Effets de l'irradiation du graphite nucléaire.....</i>	46
3. <i>Effets de la radiolyse du gaz caloporteur et de la corrosion radiolytique du graphite.....</i>	52
IV. ETAT DE L'ART SUR LE COMPORTEMENT DU CHLORE DANS LE GRAPHITE NUCLEAIRE.....	66
1. <i>Localisation du chlore dans le graphite nucléaire</i>	66
2. <i>Spéciation du chlore dans le graphite nucléaire</i>	68
3. <i>Comportement du chlore dans le graphite nucléaire en température</i>	68
4. <i>Comportement du chlore dans le graphite nucléaire lors de la lixiviation</i>	69
V. POSITIONNEMENT DE NOTRE ETUDE	71
CHAPITRE 2 : COMPORTEMENT THERMIQUE DU CHLORE DANS LE GRAPHITE NUCLEAIRE	75
I. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	76
1. <i>Préparation des échantillons.....</i>	76
2. <i>Implantation en chlore 37</i>	80
3. <i>Dispositifs expérimentaux de recuit</i>	83
4. <i>Caractérisations structurales des échantillons après implantation</i>	86
5. <i>Contrôles profilométriques du chlore implanté.....</i>	93
II. ETUDE DU COMPORTEMENT DU CHLORE AUX TEMPERATURES DE FONCTIONNEMENT DES REACTEURS UNGG (200 °C – 600 °C) JUSQU'À 50 H DE RECUIT	99
1. <i>Mobilité du chlore en fonction de la température et du temps de recuit.....</i>	99
2. <i>Evolution de la structure du graphite nucléaire au cours des recuits.....</i>	103
3. <i>Conclusion.....</i>	109
III. ETUDE DU COMPORTEMENT DU CHLORE AUX TEMPERATURES D'UN TRAITEMENT DE DECONTAMINATION (900 °C – 1600 °C).....	110
1. <i>Mobilité du chlore au cours des traitements thermiques.....</i>	110
2. <i>Evolution de l'état de surface et de la structure du graphite au cours des traitements thermiques.....</i>	113
3. <i>Conclusion.....</i>	115

IV.	INFLUENCE DE L'ETAT DE STRUCTURE DU GRAPHITE SUR LE COMPORTEMENT DU CHLORE	115
1.	<i>Mobilité du chlore dans du graphite nucléaire très déstructuré</i>	115
2.	<i>Evolution de l'état de surface et de la structure du graphite</i>	117
V.	DISCUSSION ET CONCLUSION	118
CHAPITRE 3 : COMPORTEMENT DU CHLORE DANS LE GRAPHITE NUCLEAIRE SOUS IRRADIATION		125
I.	EFFETS DES EXCITATIONS ELECTRONIQUES SUR LE COMPORTEMENT DU CHLORE DANS LE GRAPHITE NUCLEAIRE	127
1.	<i>Irradiation aux ions He d'échantillon (fF) (S_e dans la gamme 135 - 420 keV/μm).....</i>	127
2.	<i>Effets des excitations électroniques sur le comportement du chlore dans des échantillons (fF) et (FF) pour un S_e égal à 13 MeV/μm.....</i>	140
3.	<i>Conclusion sur les effets des excitations électroniques sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire</i>	156
II.	EFFETS COUPLES DES DEGATS BALISTIQUES ET DES EXCITATIONS ELECTRONIQUES SUR LE COMPORTEMENT DU CHLORE DANS LE GRAPHITE NUCLEAIRE.....	156
1.	<i>Protocole expérimental</i>	156
2.	<i>Mobilité du chlore sous irradiation.....</i>	160
3.	<i>Evolution de l'état de surface et de la structure du graphite au cours des irradiations</i>	164
4.	<i>Conclusion sur les effets du couplage entre les dégâts balistiques et les excitations électroniques sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire.....</i>	166
III.	DISCUSSION ET CONCLUSION	167
CHAPITRE 4 : EFFETS DE LA RADIOLYSE SUR LE COMPORTEMENT DU CHLORE DANS LE GRAPHITE NUCLEAIRE		171
I.	EFFETS DE LA RADIOLYSE DU CALOPORTEUR SUR LE COMPORTEMENT DU CHLORE DANS LE GRAPHITE NUCLEAIRE	172
1.	<i>Protocole expérimental</i>	172
2.	<i>Evolution des concentrations des espèces gazeuses.....</i>	177
3.	<i>Mobilité du chlore au cours de la radiolyse.....</i>	181
4.	<i>Evolution de la structure du graphite au cours de la radiolyse</i>	185
5.	<i>Conclusion.....</i>	186
II.	EFFETS COUPLES DE LA RADIOLYSE ET DE L'IRRADIATION DU GRAPHITE SUR LE COMPORTEMENT DU CHLORE....	186
1.	<i>Radiolyse du gaz et irradiation du graphite par un faisceau d'ions hélium</i>	187
2.	<i>Radiolyse du gaz et irradiation du graphite par photons gamma</i>	195
III.	DISCUSSION	213
1.	<i>Evolution de la concentration en méthane au cours de la radiolyse.....</i>	213
2.	<i>Evolution de la concentration en dihydrogène au cours de la radiolyse</i>	216
3.	<i>Evolution de la concentration en monoxyde de carbone au cours de la radiolyse</i>	218
IV.	CONCLUSION DU CHAPITRE	219
CHAPITRE 5 : ETUDE DES DEPOTS CARBOXYDES ET CARBOXYHYDROGENES.....		221
I.	SYNTHESE ET CARACTERISATION DES DEPOTS CARBOXYDES	221
1.	<i>Synthèse des dépôts carboxydés</i>	223
2.	<i>Evolution des concentrations des espèces gazeuses.....</i>	225
3.	<i>Caractérisation de la structure des dépôts carboxydés.....</i>	228
4.	<i>Composition élémentaire des dépôts carboxydés.....</i>	229
5.	<i>Spéciation de l'hydrogène dans les dépôts carboxydés.....</i>	232
6.	<i>Conclusion.....</i>	234
II.	SYNTHESE ET CARACTERISATION DES DEPOTS CARBOXYHYDROGENES	235
1.	<i>Synthèse des dépôts carboxyhydrogénés.....</i>	235
2.	<i>Evolution des concentrations des espèces gazeuses.....</i>	238
3.	<i>Observation microscopique des dépôts carboxyhydrogénés.....</i>	243

4.	<i>Composition élémentaire des dépôts carboxyhydrogénés.....</i>	<i>247</i>
5.	<i>Etude de la structure des dépôts carboxyhydrogénés.....</i>	<i>249</i>
6.	<i>Conclusion.....</i>	<i>249</i>
III.	PROPRIETES DE DISSOLUTION DANS L'EAU DES DEPOTS CARBOXYDES ET CARBOXYHYDROGENES	251
1.	<i>Propriété de dissolution des dépôts carboxydés.....</i>	<i>251</i>
2.	<i>Propriété de dissolution des dépôts carboxyhydrogénés.....</i>	<i>252</i>
IV.	CONCLUSION DU CHAPITRE	253
CONCLUSION GENERALE		255
LISTE DES FIGURES.....		259
LISTE DES TABLEAUX.....		267
ANNEXES		271
ANNEXE 1 : INTERACTION RAYONNEMENT-MATIERE		271
ANNEXE 2 : CALCUL DE LA CONCENTRATION ATOMIQUE LOCALE D'IONS IMPLANTES ET DU NOMBRE LOCAL DE DEFAUTS CREES		275
ANNEXE 3 : CALCUL ET COMPOSITION DES INCERTITUDES.....		276
ANNEXE 4 : AJUSTEMENT PAR UNE GAUSSIENNE		278
ANNEXE 5 : INTERPRETATION DES PHENOMENES MIGRATOIRES DU CHLORE		279
ANNEXE 6 : SPECTROMETRIE DE RETRODIFFUSION RUTHERFORD (RBS)		281
ANNEXE 7 : SPECTROMETRE DE MASSE GAZ HAUTE PRECISION A INJECTION DIRECTE (MODELE MAT 271 DE THERMO ELECTRON CORPORATION)		286
ANNEXE 8 : ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE EN PHASE GAZ COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE DU MELANGE GAZEUX CO ₂ /CH ₄		287
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		293

Remerciement

Gratitude. Reconnaissance. Merci.

A ceux qui pensent que la thèse est le travail d'un seul homme venant à bout de tous les obstacles, sans aide, tel le chevalier blanc sur son preux destrier, sachez que ça n'a pas été mon cas. Cette expérience professionnelle et personnelle, je la dois à une foule de personnes à qui je souhaite exprimer mes sentiments sincères de gratitude, de reconnaissance et leur dire à tous un profond « merci ».

Merci à **Bernard ILLE** et **Guy CHANFRAY**, les deux directeurs de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, pour m'avoir accueilli il y a déjà trois ans.

Merci à tous les membres du groupe Aval du Cycle Electronucléaire, les doctorants **Claire-Emilie VAUDEY**, **René BES**, **Gaëlle GUTIERREZ**, **Gwennaelle SILBERMANN**, **Mehdi GEHRRAB** et **Maël LE GUILLOU**, ainsi que les permanents **Nathalie MILLARD-PINARD**, **Clothilde GAILLARD**, **Yves PIPON** et **Stéphane GAVARINI** pour ces moments passés ensemble. Sans oublier ceux qui avec leurs disponibilités, leurs gentillesse, leurs expériences et leurs soutiens ont veillé au bon déroulement de ma thèse. Un grand merci à **Nathalie MONCOFFRE**, **Nelly TOULHOAT** et **Nicolas BERERD**.

Je tiens maintenant à remercier **Emmanuel BALANZAT** et **Gérard BALDACCHINO** d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je remercie également **Laurence PETIT**, **Laurent PETIT**, **Jérôme COMTE** pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail, non seulement pour la soutenance de thèse, mais aussi tout au long de ces trois intenses années. Les discussions que j'ai eues avec eux ont toujours été constructives et enrichissantes et m'ont énormément apportées.

J'adresse mes remerciements à **Werner VON LENZA**, leader du projet européen Carbowaste, ainsi qu'à EDF, qu'au CEA et qu'à l'ANDRA, pour le soutien financier qu'ils ont attribué à cette thèse.

Merci à l'ensemble **des membres du Groupe de Travail R&D Graphite** pour les nombreux échanges que nous avons eus à proximité des installations nucléaires.

Merci à **Jean-Noël ROUZAUD** et à **Damien DELDICQUE** de l'Ecole Normale Supérieure de Paris pour leur collaboration sur cette thèse, leur accueil lors des analyses de spectrométrie Raman et leur dévouement. Au cours de ma thèse, je me suis rendu compte que les équipes de recherches qui savent conserver une atmosphère chaleureuse avec d'autres équipes, sans toujours « *tailler le bout de gras* », ne sont pas légion. C'est pourquoi j'ai eu tant plaisir à travailler avec eux.

Merci à **Jacques BRISSOT** et à toute l'équipe de **Science et Surface** pour leur accueil (cafés et petits chocolats) lors des analyses SIMS et XPS réalisées dans leurs locaux.

Merci à **Philippe SAINSOT** de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon pour son aide, sa bonne humeur et sa disponibilité qui m'ont permis de réaliser les mesures par interférométrie optique.

Merci à **Anne LESAGE** du Centre de Résonance Magnétique Nucléaire à très hauts champs (CRMN) pour la réalisation et l'interprétation des formidables analyses RMN réalisées à Lyon.

Je tiens également à remercier **tous les membres de l'IPNL** pour ces trois années que j'ai passé au sein du laboratoire en leur compagnie notamment toute l'équipe de **l'Administration, du Bureau d'Etude et des services Mécaniques et Accélérateurs**. Merci notamment à **Sandra GONCALVES**, **Maryté COSTA**, **Sylvie FLORES**, **Jean-Christophe IANIGRO**, **Christophe PAUCELLE**, **Clément BERNARD**, **Raphaël FILLOL**, **Angela PERRAT-MABILON** pour avoir à chaque fois répondu à mes questions et trouver des solutions à chacun de mes problèmes.

Enfin, merci à toute ma famille et mes amis pour leur indéfectible soutien. C'est à votre contact que j'ai su trouver le courage, la détermination et le réconfort nécessaire à la poursuite et la réussite de ce travail.

Pour toi, **Caroline**, mes remerciements ne seront jamais assez forts pour exprimer toute la gratitude que j'ai au fond de moi. Heureusement, il me reste toute la vie à tes côtés (câlin à deux, à trois...) pour la traduire par mes actes. Je t'aime et te dédie ce manuscrit.

Glossaire

AIEA	Agence International de l'Energie Atomique	International Atomic Energy Agency
Andra	Agence nationale de gestion des déchets radioactifs	
ASN	Autorité de Sureté Nucléaire	
ATG	Analyse thermogravimétrique	Thermogravimetric analysis
BU	Réacteur UNGG de Bugey	
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique	
CHA	Réacteurs UNGG de Chinon	
CIDEN	Centre d'Ingénierie de Déconstruction et Environnement	
Cigéo	Centre Industriel de Stockage Géologique	
EDF	Electricité de France	
FA-VC	Déchets de Faible Activité à Vie Courte	
FA-VL	Déchets de Faible Activité à Vie Longue	
FWHM	Largeur à mi-hauteur	Full Width at Half Maximum
G	Rendement radiolytique	
HA	les déchets de Haute Activité	
IRSN	Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire	
L_a	Dimension des cristallites dans l'axe parallèle à l'orientation des plans graphène	
LARC	Laboratoire d'Analyse Radio-Chimique	
MA-VC	Déchets de Moyenne Activité à Vie Courte	
MA-VL	Déchets de Moyenne Activité à Vie Longue	
MEB (SEM)	Microscopie électronique à balayage par imagerie en électrons secondaires	
MIP	Modèle d'Inventaire Prévisionnel	
NIST	National Institute of Standards and Technology	
PNGMDR	Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs	
PKA		Primary Knocked-on Atome
REP	Réacteurs à Eau Pressurisée	
RBS	Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford	Rutherford backscattering spectrometry
RN	radionucléide	
S (S_e ou S_n)	Pouvoir d'arrêt (électronique ou nucléaire)	Stopping power
SCI	Stockage en Couverture Intacte	
SIMS	Spectroscopie de Masse à Ionisation Secondaire	Secondary ion mass spectrometry
SLA	Réacteurs UNGG de Saint-Laurent des Eaux	
SRIM		The Stopping and Range of Ions in Matter
TEL	Transfert Linéique d'Energie	Linear energy transfer
TFA	déchets de Très Faible Activité	
TOF-SIMS	Spectroscopie de Masse d'Ionisation Secondaire et à Temps de Vol	Time of Flight Secondary ion mass spectrometry
UNGG	Filière Uranium–Naturel–Graphite–Gaz	
VTC	déchets à Vie Très Courte	
XAFS	spectroscopie d'absorption X	X-ray absorption fine structure
XPS	Spectroscopie de photoélectrons	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	Diffraction de rayons X	X-ray Diffraction

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre des études sur la gestion des déchets graphités issus du démantèlement des centrales UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz). Les déchets graphités contiennent, entre autres, du ^{36}Cl , radionucléide de longue période dimensionnant pour le stockage, car très mobile dans les ouvrages cimentaires et formations argileuses. Or, à ce jour, peu de données sont disponibles sur la localisation du ^{36}Cl et sa spéciation dans le graphite nucléaire irradié. Ces informations sont nécessaires pour le dimensionnement d'un site de stockage adapté aux déchets graphités et leur obtention constitue l'objectif de ma thèse, réalisée en partenariat avec EDF, CEA et Andra.

Dans ce contexte, nous avons mis en œuvre des études expérimentales permettant de simuler et d'évaluer l'impact de la température, de l'irradiation et de la radiolyse à l'interface gaz/graphite sur le comportement en réacteur du ^{36}Cl . La présence de ^{36}Cl dans le graphite est simulée par l'implantation ionique de ^{37}Cl dans des échantillons de graphite nucléaire vierge ce qui permet de nous affranchir des contraintes liées à l'utilisation de graphite irradié.

Nos résultats montrent que le relâchement thermique du ^{37}Cl implanté est lié aux différentes étapes de la restructuration du graphite en fonction de la température qui sont elles-mêmes conditionnées par son état de structure initial. Les quantités relâchées dépendent des énergies de libération du ^{37}Cl à partir des sites dans lesquels il est présent.

Nous avons montré les rôles respectifs joués par les excitations électroniques et les dégâts balistiques sur le relâchement du chlore. En régime mixte (pouvoir d'arrêt électronique compris entre 400 et 600 keV/ μm et dégâts balistiques autour de 1 dpa), le relâchement du chlore est supérieur à celui observé en régime thermique pur. D'autre part, les expériences d'irradiation à faible dépôt d'énergie électronique du graphite couplées à la radiolyse d'un gaz représentatif du caloporteur des centrales UNGG n'ont pas permis de mettre en évidence de relâchement accru du chlore implanté.

Finalement, nous avons synthétisé et étudié des analogues aux dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés rencontrés dans les réacteurs UNGG. Nous avons montré que les dépôts carboxyhydrogénés étaient thermiquement résistants et que leur formation était catalysée par la présence de métaux de transition (Fe, Ni...). Ils sont susceptibles d'avoir piégé des isotopes radioactifs tels que ^{14}C , ^3H , ^{63}Ni , ^{55}Fe et, étant insolubles dans l'eau, ils doivent être considérés pour le démantèlement sous eau et vis-à-vis du comportement à long terme en stockage des graphites irradiés.

En extrapolant aux déchets graphités, nos études sur les effets comparatifs de la température et de l'irradiation montrent que la température tend à appauvrir l'inventaire en chlore 36 des graphites irradiés et que l'irradiation en régime mixte, tel qu'elle a lieu dans les réacteurs UNGG, renforce cet effet d'appauvrissement.

Introduction

En France, 9 réacteurs nucléaires Uranium-Naturel-Graphite-Gaz (UNGG), développés conjointement par le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et par l'entreprise Electricité de France (EDF), ont fonctionné entre 1956 et 1994 : les réacteurs CEA expérimentaux G1, G2, G3 basés à Marcoule (Gard), les tranches EDF électrogènes A1, A2 et A3 de Chinon (Indre-et-Loire), A1 et A2 de Saint-Laurent-des-Eaux (Loir-et-Cher), et enfin le réacteur de Bugey 1 (Ain) [Brésard 2000; Barré 2006].

Le démantèlement de l'ensemble du parc nucléaire français de type UNGG va générer une grande quantité de déchets graphités, de l'ordre de 23 000 tonnes, pour un volume total de 90 000 m³ (après conditionnement en colis béton). La loi du 28 juin 2006 institue en France un programme de recherche pour la mise en œuvre de solutions de stockage des déchets de Faible Activité à Vie Longue (déchets graphités et radifères essentiellement). Néanmoins, face aux difficultés rencontrées pour trouver un site de stockage à ces déchets, l'Etat, dans le cadre du Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs 2010-2012 (PNGMDR), a demandé à l'Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs (Andra) d'élargir les options de gestion à long terme des déchets FAVL.

Ainsi, par rapport au scénario de référence initial de stockage direct du graphite, deux nouveaux scénarii sont envisagés reposant sur un tri des graphites en fonction de leur activité ou bien sur leur décontamination par traitement thermique.

Trois radionucléides sont à considérer pour le stockage des graphites irradiés :

- le carbone 14, en raison de sa longue durée de vie ($T = 5730$ ans) et d'une activité initiale élevée ($3,76 \times 10^{14}$ Bq pour l'empilement BU1 après 5 ans de refroidissement). Si le ¹⁴C se présente sous une forme organique, celui-ci peut être dimensionnant pour le stockage ;
- le tritium, radionucléide à vie courte ($T = 12,3$ ans), le plus abondant des trois en terme d'activité dans les déchets graphités, peut conduire à un marquage du site de stockage et de l'environnement pendant la période d'exploitation ;
- le chlore 36. Il se caractérise par sa longue période ($T = 302\,000$ ans) et sa grande mobilité dans les matériaux argileux du milieu de stockage, notamment du fait du phénomène d'exclusion anionique. Le ³⁶Cl est de ce fait un radionucléide dimensionnant pour le stockage.

Quel que soit le scénario de gestion retenu, le relâchement de ces radionucléides sera fortement conditionné par leur localisation dans la structure du graphite et leur spéciation, mais aussi par leur accessibilité vis-à-vis de la solution aqueuse. Une meilleure connaissance de l'ensemble de ces données permettra donc de mieux appréhender les mécanismes intervenant dans le relâchement de ces éléments hors du graphite nucléaire. D'autre part, ces informations seront également utiles pour prévoir leur comportement lors du démantèlement ou de l'entreposage. Elles devraient aussi permettre d'orienter les recherches sur les procédés de décontamination des déchets de graphite.

Dans ce contexte, mon travail de doctorat, cofinancé par EDF, l'Andra, le CEA et le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), a pour but de mieux comprendre le comportement du chlore en réacteur. Pour cela, nous avons simulé les effets de la température, de l'irradiation et de la radiolyse à l'interface gaz/graphite car ce sont les principaux facteurs susceptibles d'influencer le comportement des radionucléides en réacteur.

Notre étude apporte une contribution au Groupe de Travail tripartite EDF, CEA et Andra sur les déchets graphités, au projet européen CARBOWASTE du 7^{ème} Programme Cadre de Recherche et Développement (PCRD) et au projet de recherche coordonné par l'AIEA «Treatment of Irradiated Graphite to Meet Acceptance Criteria for Waste Disposal ».

Chapitre 1 : Contexte et état de l'art

Dans ce premier chapitre de thèse, intitulé « Contexte et Etat de l'art », nous présentons, tout d'abord, le contexte de l'étude en nous appuyant sur l'historique, le fonctionnement et l'optimisation de la filière Uranium-Naturel-Graphite-Gaz (UNGG). Puis, nous décrivons le graphite nucléaire, matériau étudié dans cette thèse. Ensuite, nous établissons un état de l'art sur le comportement du graphite nucléaire en réacteur et abordons plus précisément les effets de la température, de la radiolyse du caloporteur et de l'irradiation du graphite. Enfin, nous présentons l'état des connaissances sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire.

I. Contexte de l'étude

1. Historique de la filière UNGG

Après la seconde Guerre Mondiale, la France décide de se doter d'un potentiel nucléaire dans sa recherche d'indépendance en terme énergétique et militaire. Les moyens industriels (absence d'usine d'enrichissement, industrie du graphite relativement développée) et les ressources naturelles (quantité de minerai d'uranium suffisante, absence d'eau lourde) présents à l'époque encouragent le choix de la filière UNGG, comme représentant de la première génération de centrales nucléaires françaises [Barré 2006].

En janvier 1956, le premier réacteur nucléaire UNGG français nommé G1 est mis en service au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Marcoule. Suivront les réacteurs expérimentaux G2 et G3 en juillet 1958 et juin 1959, destinés à la production de plutonium de qualité militaire pour la force de frappe française. Les premiers kilowatts/heure d'énergie électrique de la filière UNGG sont ensuite produits par le réacteur de Chinon A1, représenté sur la Figure 1 - 1, en juin 1963 par la société Electricité de France (EDF).



Figure 1 - 1 : Centrale nucléaire de Chinon A1.

Par la suite, cinq autres réacteurs industriels sont construits et mis en service entre 1965 et 1972 (Chinon A2 et A3, Saint-Laurent des eaux A1 et A2, Bugey 1). Leur situation géographique est présentée sur la

Figure 1 - 2 [Brésard 2000; Barré 2006].



Figure 1 - 2 : Cartographie des réacteurs UNGG d'EDF.

En 1967, la construction d'une nouvelle tranche commence à Fessenheim mais s'arrête en 1968. La décision est prise, en 1969, d'abandonner la filière UNGG au profit de la filière des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), développée depuis 1957 par Westinghouse aux Etats-Unis, dite de seconde génération. Ces derniers sont jugés plus économiques car plus compacts avec des frais d'investissement plus faibles [Barré 2006]. De plus, la présence d'une enceinte de confinement dans le design des REP a apporté une dimension sécuritaire supplémentaire en faveur de cette filière [Reuss 2007]. Le manque de compétitivité a finalement conduit à la décision d'arrêter l'exploitation de l'ensemble du parc UNGG en 1994 [Béranger 2007]. C'est ainsi que la filière UNGG a permis de produire une partie de l'énergie électrique nécessaire à la France de 1963 à 1994 [Petit 2009].

En 2001, suite à un avis de l'Autorité de Sureté Nucléaire (ASN), une action a été engagée par EDF pour démanteler de façon complète et immédiate l'ensemble du parc nucléaire français de type UNGG. A l'heure actuelle, la sortie des premières briques de graphite du réacteur de Bugey a été programmée pour 2022.

2. Fonctionnement des réacteurs nucléaires UNGG

a. Rappel sur la réaction de fission de l' ^{235}U

La fission nucléaire est le phénomène par lequel le noyau d'un atome lourd est divisé en plusieurs nucléides plus légers, généralement deux nucléides. Il existe deux types de fissions : la fission spontanée et la fission induite. On parle de fission nucléaire spontanée lorsque le noyau se désintègre en plusieurs fragments sans absorption préalable d'une particule subatomique. Ce type de fission n'est possible que pour les noyaux extrêmement lourds (ex : californium 254). L'uranium 235 est un noyau spontanément fissile mais dans une très faible proportion. La fission induite a lieu lorsqu'un noyau lourd capture une autre particule (généralement un neutron) et que le noyau ainsi formé se désintègre alors en plusieurs fragments. La fission induite de l' ^{235}U par absorption d'un neutron est du type :



Avec : k le nombre de neutrons émis ; X et Y deux noyaux moyennement lourds et généralement radioactifs. On les appelle des produits de fission.

Une importante quantité d'énergie est libérée lors de cette fission, de l'ordre de 200 MeV. En comparaison, la fission d'un gramme d' ^{235}U libère autant d'énergie que la combustion de plusieurs tonnes de charbon. La part principale de cette énergie est constituée par l'énergie cinétique des produits de fission. Elle s'accompagne de l'émission de plusieurs neutrons (en moyenne : 2,48 pour l' ^{235}U). Ces neutrons possèdent une énergie comprise entre 0 et 10 MeV. La majorité des neutrons émis lors des réactions de fission a une énergie cinétique de 1,33 MeV. En moyenne, les neutrons ont une énergie cinétique de 2 MeV.

La Figure 1 - 3 représente la probabilité d'un neutron d'être émis à une énergie donnée, selon l'approximation analytique de Maxwell [Reuss 2003].

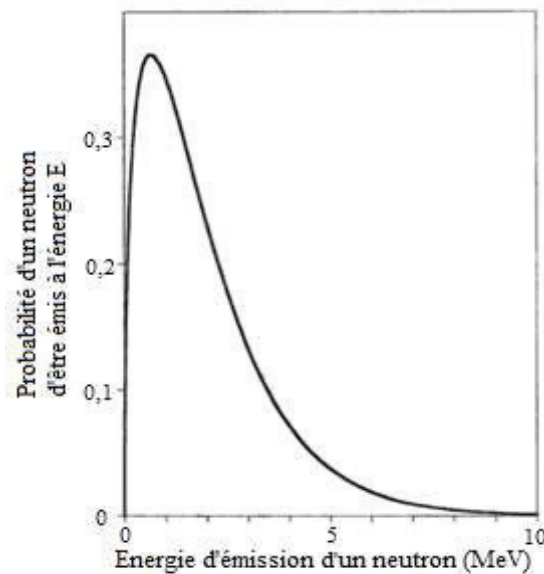


Figure 1 - 3 : Spectre de Maxwell : Spectre énergétique des neutrons prompts émis lors de la fission de l'uranium [Reuss 2003].

Les neutrons réagissent avec les noyaux qu'ils rencontrent et sont soit diffusés soit absorbés. L'énergie cinétique des neutrons baisse au cours des diffusions successives. Dans les réacteurs UNGG, on cherche à ralentir les neutrons jusqu'à ce que leur énergie cinétique soit à peu près égale à l'énergie d'agitation thermique du milieu (0,025 eV à 300 K). En effet, la probabilité de fission de l' ^{235}U est approximativement 250 fois plus élevée avec un neutron thermique (neutron ralenti et possédant une énergie égale à 0,025 eV) qu'avec un neutron rapide (neutron émis par la réaction de fission avec une énergie initiale de l'ordre du MeV).

La Figure 1 - 4 montre la probabilité qu'un noyau d'uranium ou de plutonium fissionne suite à son interaction avec un neutron (section efficace de fission).

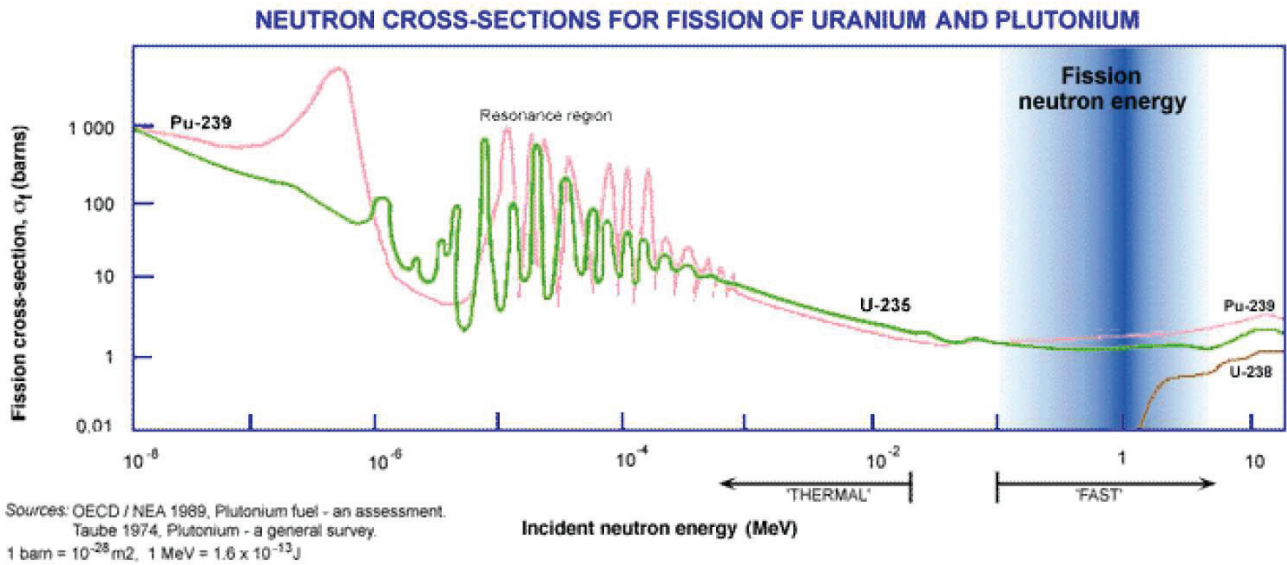


Figure 1 - 4 : Sections efficaces de fission induites par des neutrons sur l' ^{235}U , l' ^{238}U et le ^{239}Pu .

Cette figure montre, en outre, que la probabilité de fission induite de l' ^{238}U par des neutrons dont l'énergie est inférieure à 1 MeV est négligeable. Les noyaux d' ^{235}U et de ^{239}Pu produisent donc la majorité de l'énergie dans un réacteur à neutrons thermiques (93 % de l'énergie totale produite).

La section efficace de fission dépend de deux paramètres :

- L'isotope considéré. En effet, les sections efficaces de fission des noyaux ^{235}U et ^{238}U sont très différentes.
- L'énergie du neutron. La probabilité de fission de l' ^{235}U et du ^{239}Pu diminue lorsque l'énergie des neutrons augmente.

Ainsi, l'absorption d'un neutron par un noyau fissile permet la libération de plusieurs neutrons, et chaque neutron émis peut à son tour être absorbé par un autre noyau fissile. La réaction se poursuit d'elle-même : c'est la fission en chaîne schématisée sur la Figure 1 - 5.

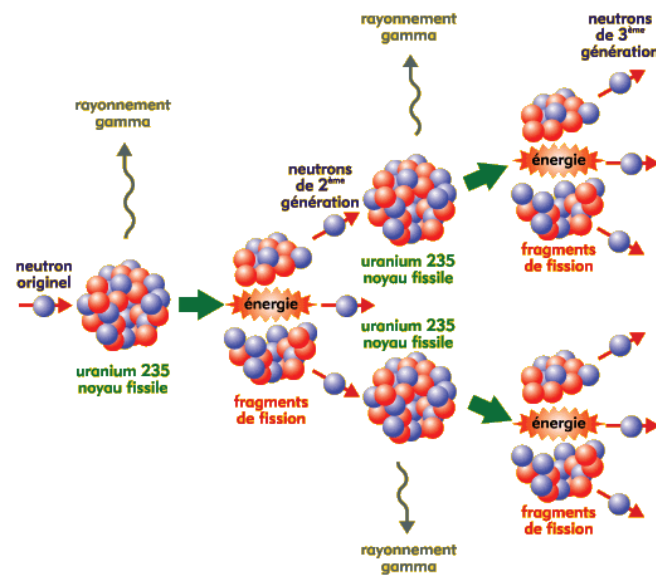


Figure 1 - 5 : Schéma de la réaction de fission nucléaire en chaîne sur ^{235}U .

b. La thermalisation des neutrons par le modérateur

Dans la partie précédente, nous avons vu que pour maintenir la réaction de fission en chaîne de l' ^{235}U , il était nécessaire de ralentir les neutrons émis. Il s'agit du rôle du modérateur. Le ralentissement se fait par diffusion élastique de préférence sur les noyaux d'atomes légers car ceux-ci sont d'autant plus efficaces que leur masse est proche du neutron. C'est en particulier le cas de l'eau ordinaire (qui contient de l'hydrogène), l'eau lourde (eau dans laquelle n'a été conservé que l'isotope lourd de l'hydrogène, le deutérium), l'oxyde de béryllium (substance particulièrement cancérigène) et le graphite (carbone pur). Il faut en moyenne, pour thermaliser un neutron de 2 MeV, 26 collisions dans un milieu hydrogéné, 31 dans le deutérium et 120 dans le carbone.

La Figure 1 - 6 présente l'évolution de la section efficace de diffusion élastique de l'hydrogène, du deutérium et du carbone en fonction de l'énergie incidente des neutrons.

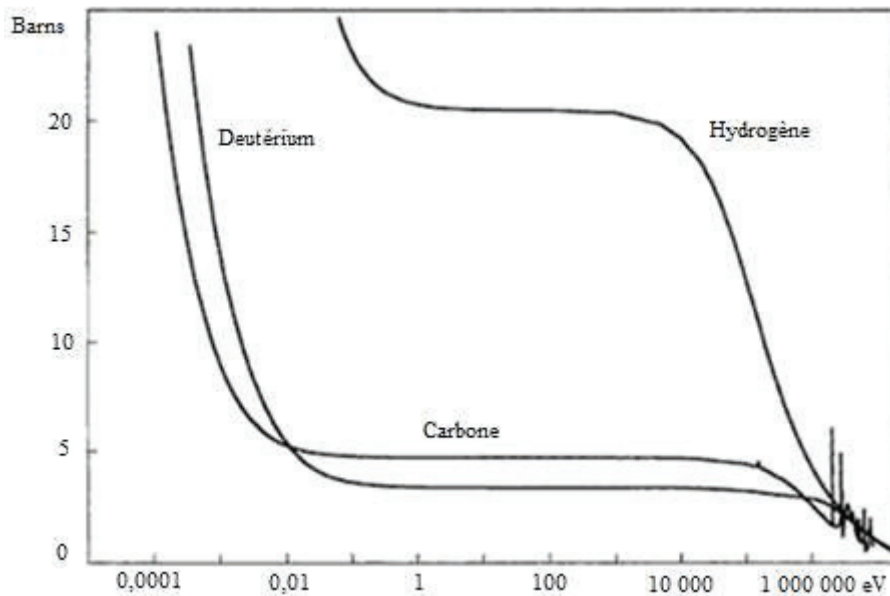


Figure 1 - 6 : Evolution de la section efficace de diffusion de l'hydrogène, du deutérium et du carbone en fonction de l'énergie des neutrons [Reuss 2003]

On observe sur cette figure que les sections efficaces de diffusion élastique du carbone et du deutérium sont quasiment constantes entre 1 MeV et 0,1 eV puis croissent rapidement aux énergies inférieures à 0,01 eV. L'hydrogène possède une section efficace de diffusion élastique beaucoup plus importante. Cependant, bien que très bon modérateur, l'hydrogène de l'eau légère possède une section efficace de capture neutronique beaucoup trop importante pour être utilisé avec un combustible non enrichi [Reuss 2003].

c. Le transport de la chaleur par le caloporteur

Le caloporteur a pour objet de transférer l'énergie thermique du cœur du réacteur vers les échangeurs de chaleur. Dans les réacteurs UNGG, il s'agit d'un gaz constitué majoritairement de dioxyde de carbone. Il est disponible et peu coûteux avec de bonnes propriétés de transfert thermique et de résistance à la radiolyse. Toutefois, il est responsable de phénomènes de corrosion des matériaux, notamment du graphite, ce qui a

conduit à ajouter d'autres gaz dans le caloporteur.

d. Fonctionnement global

La Figure 1 - 7 est un schéma simplifié du fonctionnement d'un réacteur UNGG.

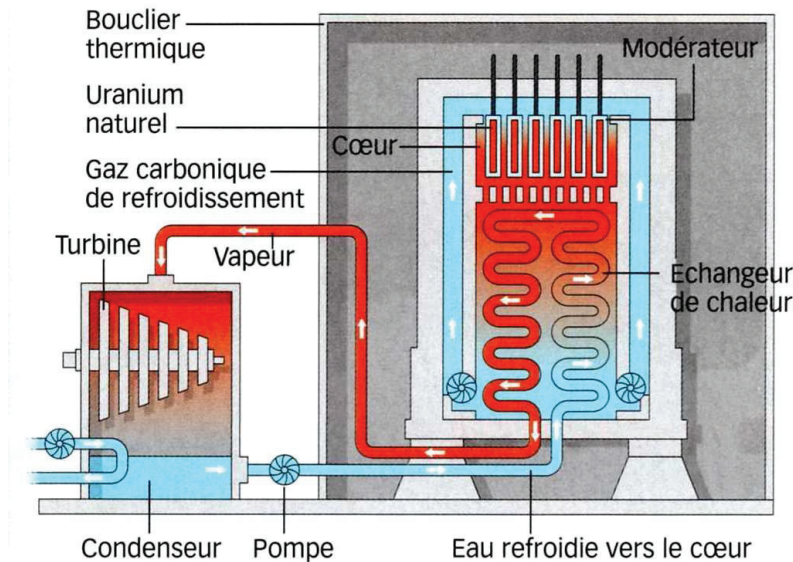


Figure 1 - 7 : Schéma de fonctionnement d'un réacteur UNGG.

Les réacteurs UNGG sont composés de deux circuits : le circuit primaire et le circuit secondaire. Le circuit primaire correspond au cœur du réacteur. Il contient les trois éléments qui caractérisent les réacteurs nucléaires : le combustible, le caloporteur et le modérateur [Wright 1980]. De l'uranium naturel, c'est-à-dire non enrichi en noyau fissile d' ^{235}U , est utilisé comme combustible. Il est introduit sous forme métallique dans des gaines en alliage magnésium-zirconium. Ces gaines, chauffées par la réaction de fission, sont balayées par le gaz caloporteur. Sur la figure, le mélange gazeux circule du haut vers le bas au travers du modérateur. C'est le cas des réacteurs UNGG de Saint-Laurent des Eaux et Bugey, contrairement à ceux de Chinon où la circulation du gaz est inversée [Petit 2009]. La chaleur emmagasinée par le caloporteur est cédée à l'eau circulant dans les échangeurs de chaleur. Ces échangeurs sont situés sous l'empilement de graphite et séparés du cœur du réacteur par les protections neutroniques.

Le choix du modérateur pour les centrales UNGG s'est porté sur le graphite en raison d'une section efficace de diffusion élastique forte et d'une section efficace de capture neutronique faible [Barré 2006]. Le graphite est employé dans les réacteurs nucléaires UNGG sous différentes formes : chemise et empilement.

Les chemises entourent les éléments combustibles et sont nécessaires pour supporter la contrainte mécanique que subissent les canaux d'empilement [Brésard 2000]. Une chemise en graphite, contenant une gaine de combustible, est représentée sur la Figure 1 - 8.

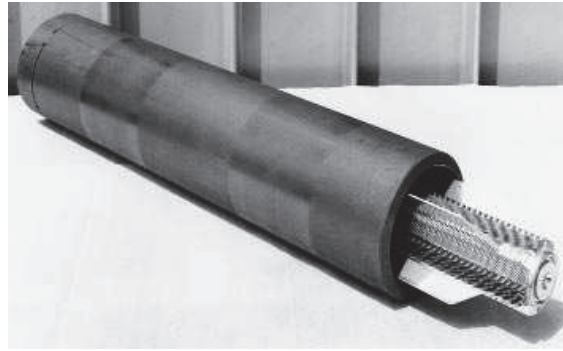


Figure 1 - 8 : Chemise de graphite [EDF].

Les graphites d'empilement utilisés comme modérateur ou réflecteur se présentent sous la forme de briques, généralement hexagonales. Elles sont percées de canaux de différents diamètres pour recevoir les cartouches de combustibles [Petit 2009]. La Figure 1 - 9 représente un empilement de briques dans un réacteur UNGG.



Figure 1 - 9 : Empilement de briques de graphite [EDF].

En périphérie de l'empilement, les briques sont pleines sur une épaisseur de un mètre et servent de réflecteurs au flux neutronique. Sous l'empilement, des rondins de graphite servent de protection neutronique aux structures internes.

Le circuit secondaire contient de l'eau. Cette eau est introduite par le bas des échangeurs, puis vaporisée suite au transfert de chaleur du caloporteur. Elle alimente ensuite une turbine qui permet le fonctionnement d'un alternateur générant de l'énergie électrique. L'eau est ensuite condensée par un circuit de refroidissement puis redirigée vers la zone d'échange de chaleur.

3. Optimisation de la filière UNGG

De 1956 à 1972, la filière française des réacteurs UNGG a été optimisée pour répondre aux changements d'exigences (de réacteurs plutonigènes à des réacteurs électrogènes). En effet, la conception des réacteurs UNGG d'EDF, construits après les réacteurs du CEA, a progressivement évolué vers la recherche d'une meilleure utilisation du combustible avec une densité de puissance la plus élevée possible, et la recherche de températures et de pressions de fonctionnement plus élevées, favorables à un meilleur rendement thermodynamique [Petit 2009].

Les évolutions les plus notables que l'on peut observer en comparant les différents réacteurs de la filière UNGG sont :

- Un passage à des canaux combustibles verticaux dans le cœur en graphite des réacteurs UNGG d'EDF pour faciliter la manutention du combustible et le rechargement du réacteur en fonctionnement. Cette configuration a conduit à l'utilisation de chemises en graphite autour du combustible, à partir de Chinon A2 (CHA2), pour supporter le poids des cartouches combustibles empilées les unes sur les autres [Petit 2009].
- Abandon de l'enveloppe en acier pour le confinement du réacteur au profit d'une structure en béton précontraint à partir de Chinon A3 (CHA3). Cette évolution est liée à une augmentation de la pression de fonctionnement des réacteurs [Petit 2009].
- Intégration des générateurs de vapeur dans le caisson réacteur à partir de Saint-Laurent A1 (SLA1). Cette évolution a conduit à une simplification de l'architecture du réacteur et à une modification du sens de circulation du caloporteur [Petit 2009].

Le Tableau 1 - 1 présente les caractéristiques (date de mise en service et d'arrêt, puissance électrique, nature et pression du caloporteur, masse de l'empilement de graphite et températures de fonctionnement) des neuf réacteurs UNGG français.

Réacteurs UNGG	G1	G2	G3	Chinon A1	Chinon A2	Chinon A3	Saint-Laurent A1	Saint-Laurent A2	Bugey 1
Mise en service	Janvier 1956	Juillet 1958	Juin 1959	Juin 1963	Février 1965	Août 1966	Mars 1969	Août 1971	Avril 1972
Arrêt définitif	Octobre 1958	Février 1980	Juin 1984	Avril 1973	Juin 1985	Juin 1990	Avril 1990	Mai 1992	Mai 1994
Puissance électrique (MW)	2	38	38	70	210	365	480	515	540
Caloporteur (Pression MPa)	Air (0,1)	CO ₂ (1,5)	CO ₂ (1,5)	CO ₂ (2,5)	CO ₂ (2,6)	CO ₂ (2,6)	CO ₂ (2,7)	CO ₂ (2,9)	CO ₂ (4,3)
Masse de l'empilement (t)	1200	1300	1300	1120	1650	2500	3000	3000	2600
Température de fonctionnement	30	140	140	150	190	240	230	240	220
du graphite (°C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	230	400	400	360	390	410	430	440	450

Tableau 1 - 1 : Principales caractéristiques des réacteurs UNGG [Petit 2009].

Ce tableau montre l'augmentation de la puissance des réacteurs (de 2 à 540 MWe), de la pression du caloporteur (de 0,1 à 4,3 MPa) et de la température de fonctionnement (de 230 à 450 °C) qui correspondent à l'optimisation de la filière UNGG. Ce progrès s'accompagne d'une augmentation de la masse de graphite utilisée dans le réacteur [Petit 2009].

II. Le graphite nucléaire

Dans cette partie, nous décrirons ce qu'est le graphite, comment il a été synthétisé en vue de son utilisation dans l'industrie nucléaire, quelles sont ses caractéristiques structurales, physiques (porosité) et chimiques (teneurs en impuretés). Puis, nous présenterons son inventaire radiologique à l'issue du fonctionnement des réacteurs UNGG et les voies de gestions actuellement à l'étude.

1. Le graphite : une structure allotropique du carbone

Le carbone est présent dans la nature sous deux formes allotropiques principales (c'est-à-dire une structure cristalline thermodynamiquement stable jusqu'à 3000°C) : le diamant, de structure cristalline tétraédrique, et le graphite. Par ailleurs, sous certaines conditions, le carbone se cristallise en lonsdaléite, une forme similaire au diamant mais hexagonale.

La structure cristalline du graphite se caractérise par l'empilement de feuillets plans de carbone, aussi appelés plans graphènes, dans lesquels chaque atome est lié par covalence à trois autres [Baker 1970; Gauthron 1986]. Au sein d'un plan graphène, les atomes de carbone, hybridés sp^2 et distants de 1,42 Å, sont liés par des liaisons covalentes fortes qui sont à l'origine de la conductivité électrique du graphite. Les plans graphènes peuvent être utilisés comme motif de répétition et former soit un graphite hexagonal, soit un graphite rhomboédrique.

Le graphite hexagonal est la variété thermodynamiquement stable du carbone dans des conditions normales de température et de pression [Bernal 1924]. Les plans graphènes sont empilés selon une séquence A-B-A, les atomes de la couche B étant décalés par rapport aux atomes de la couche A, de sorte que le centre de chaque hexagone de A soit au dessus d'un atome de B. La liaison interfeuillet est de type Van der Waals et se traduit par une distance interplanaire élevée de 0,3354 nm. Les empilements de trois plans graphènes sont nommés Unité Structurale de Base (USB). La masse volumique d'un monocristal de graphite est égale à 2,266 g/cm³ [Baker 1970; Bonal 2006]. La Figure 1 - 10 présente la structure cristalline du graphite hexagonal.

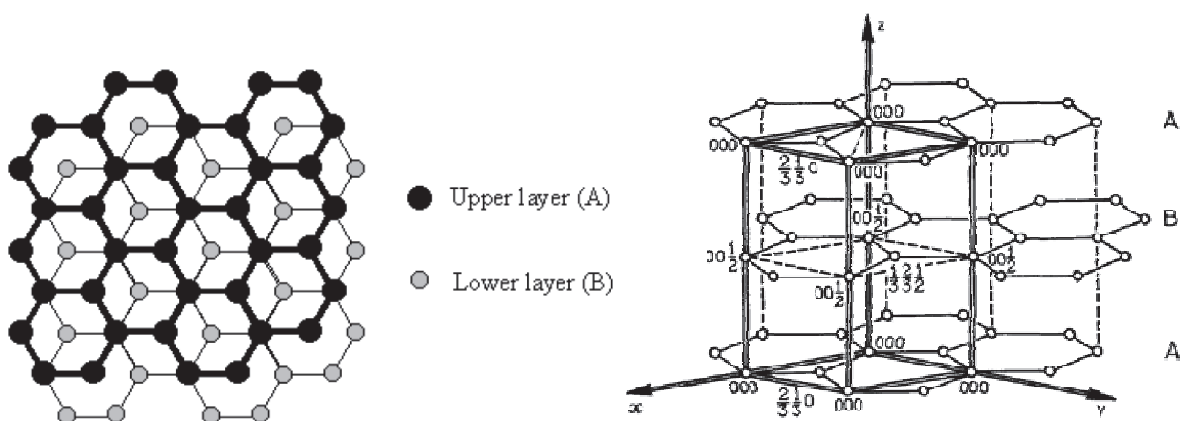


Figure 1 - 10 : Structure cristalline du graphite hexagonal vue de côté et vue de dessus.

Cette structure quasi-bidimensionnelle du graphite entraîne une anisotropie de la plupart des propriétés électriques, magnétiques, mécaniques et même chimiques. Les bandes de valence et de conduction du graphite hexagonal se recouvrent légèrement (0,04 eV) et en font un semi- métal bon conducteur.

Le graphite rhomboédrique est également une variété allotropique du graphite. Les plans graphènes sont alors empilés selon une séquence A-B-C-A-B-C, les atomes de carbone de la couche C étant déplacés par rapport aux atomes de la couche B de manière similaire aux atomes de la couche B par rapport aux atomes de la couche A. Ceci est présenté sur la Figure 1 - 11.

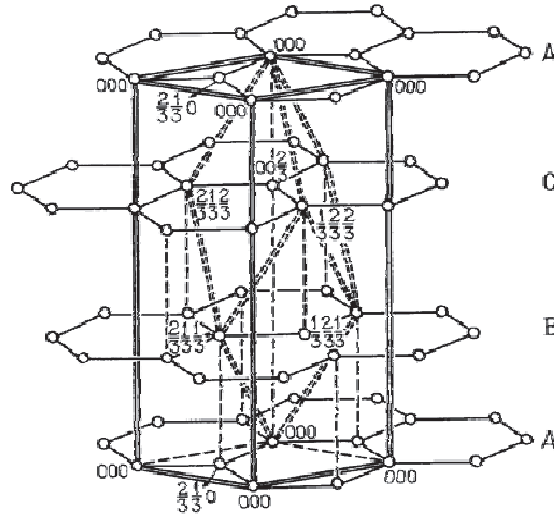


Figure 1 - 11 : Structure cristalline du graphite rhomboédrique.

Les liaisons interfeuillets et intrafeuillets sont identiques à celles du graphite hexagonal. Cette phase, jamais isolée, est toujours mélangée avec la phase hexagonale en des proportions variables dont le maximum se situe à 40 %. La teneur en phase rhomboédrique d'un graphite peut être augmentée par broyage mécanique ou par sonication [Gasparoux 1967]. Après traitement thermique à des températures voisines de 2000 °C, la structure rhomboédrique disparaît progressivement au profit de la structure hexagonale qui est la plus stable thermodynamiquement.

En plus de ces deux types d'empilement (A-B-A) et (A-B-C-A-B-C) conduisant respectivement au graphite hexagonal et rhomboédrique, on peut imaginer que les plans graphènes s'empilent sans ordre préférentiel, et même pas forcément suivant les positions A, B ou C. Un tel composé est nommé graphite turbostratique. Il a été identifié pour la première fois dans le noir de carbone. Par traitement thermique, les caractéristiques structurales de ce matériau évoluent vers celle du graphite hexagonal. On note que dans des échantillons de graphite hexagonal considérés comme purs, il y a toujours des défauts d'empilement, soit de type rhomboédrique, soit de type turbostratique [Monthieux 1997].

2. Synthèse et structure du graphite nucléaire

a. Synthèse du graphite nucléaire

Le graphite naturel est inutilisable pour les usages nucléaires car il n'est pas suffisamment pur. En effet, la présence d'impuretés a pour conséquence d'augmenter la section de capture des neutrons du matériau au détriment de leur thermalisation. Ceci diminue alors la criticité du réacteur. Il est donc nécessaire de fabriquer des graphites artificiels. La synthèse du graphite nécessite l'emploi de trois types de matières premières : les cokes de pétrole calciné, les brais et les additifs [Baker 1970; Rouzaud 1989; Brésard 2000].

Le coke de pétrole est un résidu hydrocarboné de l'industrie pétrolière. Celui utilisé pour fabriquer le graphite nucléaire provient du craquage des résidus de distillation du pétrole selon le procédé « delayed coking » [Cornuault 1981]. Ce dernier a été développé dans les années 1930 aux Etats-Unis. Le coke de pétrole est calciné à plus de 1000 °C dans un four rotatif afin d'éliminer un maximum de matières volatiles. Leurs teneurs diminuent généralement de 10 % à 0,5 % lors de la calcination [Hering 1961]. Les cokes de pétrole utilisés dans la fabrication du graphite nucléaire présentent une haute pureté. Ils sont pauvres en oxygène et contiennent moins de 1,7 % de soufre et 0,5 % de cendres.

Ils possèdent une densité apparente élevée que l'on retrouve ensuite dans le graphite produit. Leur microstructure dépend principalement des conditions thermodynamiques du procédé de fabrication. Les cokes peuvent donc avoir une structure en aiguilles ou sphériques. La Figure 1 - 12 et la Figure 1 - 13 illustrent les différences de microstructure entre ces deux types de coke.

Le coke à aiguilles est anisotrope. En effet ses aiguilles sont orientées parallèlement les unes aux autres. Il est à l'origine de la production du graphite anisotrope.

Le coke sphérique, dont les aiguilles sont organisées sous forme de sphères, permet la production de graphite isotrope. Le graphite nucléaire est fabriqué à partir de coke isotrope.



Figure 1 - 12 : Microstructures du coke isotrope
[Cornuault 1981].

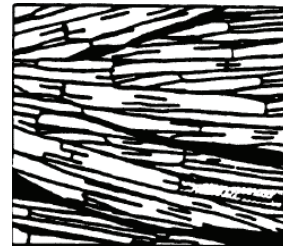


Figure 1 - 13 : Microstructure du coke à aiguille
[Cornuault 1981].

Le brai utilisé pour la fabrication du graphite nucléaire peut être de deux natures différentes en fonction de son utilisation : brai de houille ou de pétrole.

Le brai de houille est un résidu de la distillation du goudron de houille. Solide à température ambiante, il se ramollit dès 60 à 70 °C. Il est riche en molécules aromatiques qui sont la maille de base des cristaux du graphite. Il est généralement utilisé comme liant dans la synthèse du graphite [Hering 1961]. Le brai liant permet l'agglomération des particules de coke.

Le brai de pétrole est préféré lors de l'étape dite d'imprégnation. En effet, ne contenant pas de particules insolubles dans sa phase fluide contrairement au brai de houille, il pénètre à l'intérieur des pores sans les obstruer. Cela permet de combler la porosité du produit cuit afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques et électriques du matériau, ainsi que sa densité apparente [Hering 1961; Cornuault 1981; Gauthron 1986].

Les additifs ont des fonctions propres à leur nature. Ils sont de deux types : minéraux et huile de filage. Les 0,5 % à 2 % d'additifs minéraux utilisés permettent d'éviter les gonflements irréversibles dus au départ du soufre. L'huile de filage qui représente de l'ordre de 1 à 2 % du produit fini, facilite l'écoulement de la pâte lors de l'opération de filage [Cornuault 1981].

La synthèse du graphite nucléaire utilisé dans les réacteurs UNGG était réalisée par la compagnie Alais, Froges et Camargue, devenue Pechiney vers 1950, à Passy-Chedde en Haute-Savoie. La Figure 1 - 14 présente les principales étapes du processus de synthèse.

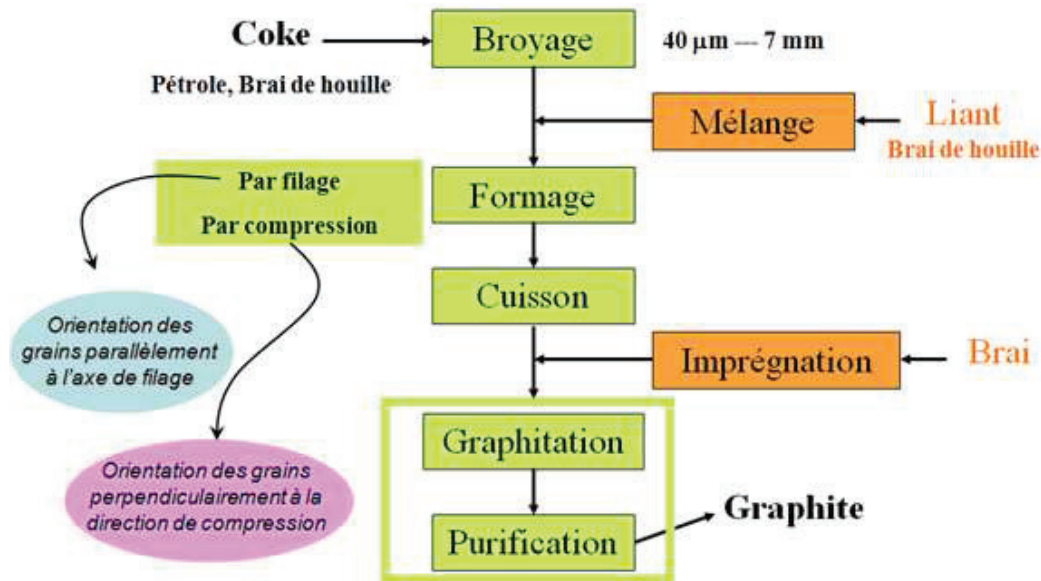


Figure 1 - 14 : Synthèse du graphite nucléaire [Bonal 2006].

Le coke est d'abord broyé et tamisé [Hering 1961; Baker 1970; Gauthron 1986]. Un tri est effectué selon sa granulométrie : trois tamis de 1,6, 0,8 et 0,4 mm sont utilisés. Les grains sont les particules de coke dont la dimension est supérieure à 0,4 mm, que l'on divise en deux tailles : entre 1,6 et 0,8 mm et entre 0,8 et 0,4 mm. Les autres particules, de dimensions inférieures à 0,4 mm, sont nommées fines. Un peu plus de la moitié des fines doivent avoir une dimension inférieure à 74 µm [Cornuault 1981].

Le malaxage, effectué à une température de 165°C, a pour but de mélanger les différents constituants de la pâte. Le brai qui représente 25 % du mélange final, est ajouté au coke et permet une bonne adhésion entre les deux produits [Cornuault 1981; Gauthron 1986; Brésard 2000].

La pâte obtenue subit un formage à 110 °C qui peut-être réalisé par filage ou par compression. Pendant le formage et en cas d'utilisation de coke à aiguilles, les particules de coke tendent à s'orienter. Leur axe est alors parallèle à celui du filage ou perpendiculaire à la direction de compression, selon le type de formage employé [Baker 1970; Cornuault 1981; Brésard 2000].

Le produit est ensuite cuit. Le brai fond, libérant ainsi une quantité importante de matières volatiles et se transforme en coke à 480 °C. A 800 °C, température finale de cuisson, la perte de masse du produit est de 10 % et sa contraction volumique de 3%. La densité apparente des cuits est alors comprise entre 1,45 et 1,65 pour une densité pycnométrique égale à 2. La porosité spécifique varie de 17 à 22 % ce qui correspond à une teneur en carbone comprise entre 97 et 99 % [Hering 1961].

Cette opération de cuisson est délicate car la montée en température doit être faite très lentement afin d'éviter une éventuelle rupture du produit. Les cycles de cuisson durent ainsi entre trois et cinq semaines. Après cuisson, le produit obtenu est alors inspecté et nettoyé [Cornuault 1981; Gauthron 1986].

L'étape d'imprégnation a pour but d'augmenter la densité apparente (d'environ 0,10), d'améliorer les caractéristiques mécaniques (de 50 à 60 %) et neutroniques du produit. Les produits chauds sont placés dans un autoclave sous vide. L'air est évacué des porosités et l'injection du brai imprégnant, sous une pression moyenne de 10 bars, permet de les combler.

L'imprégnation peut-être répétée une deuxième fois même si elle est moins efficace que la première fois. Ce traitement peut être répété jusqu'à obtention d'une densité apparente de 1,90 mais cela se répercute très sensiblement sur le prix de fabrication [Hering 1961].

Enfin, le produit est graphité à une température d'environ 2800°C. Le processus de graphitisation s'étend sur une durée variant de vingt et un à vingt sept jours. Il est complété par un traitement épurant réalisé à l'aide d'agents halogénés (en général du bifluorure de magnésium, du fluorure de sodium et dans certains cas du chlore) afin de conférer au graphite une qualité nucléaire dont la caractéristique principale est de contenir de très faibles quantités d'impuretés. La majorité des métalloïdes (dont le bore), des métaux, de l'hydrogène et du soufre est ainsi éliminée.

Des modifications cristallines s'opèrent, permettant d'obtenir un graphite quasi-parfait se caractérisant par une distance de 3,35 Å entre les plans graphènes. De plus, il se produit une perte de masse de 3 à 5 %, une augmentation d'environ 2 % de la densité apparente, une diminution de 10 à 15 % de résistance à la rupture et des modifications de la résistivité électrique. La densité pycnométrique du produit augmente jusqu'à 2,20 - 2,25 [Hering 1961; Baker 1970; Cornuault 1981; Gauthron 1986].

La Figure 1 - 15 montre l'organisation des Unités Structurales de Base lors des étapes de cuisson et de graphitisation.

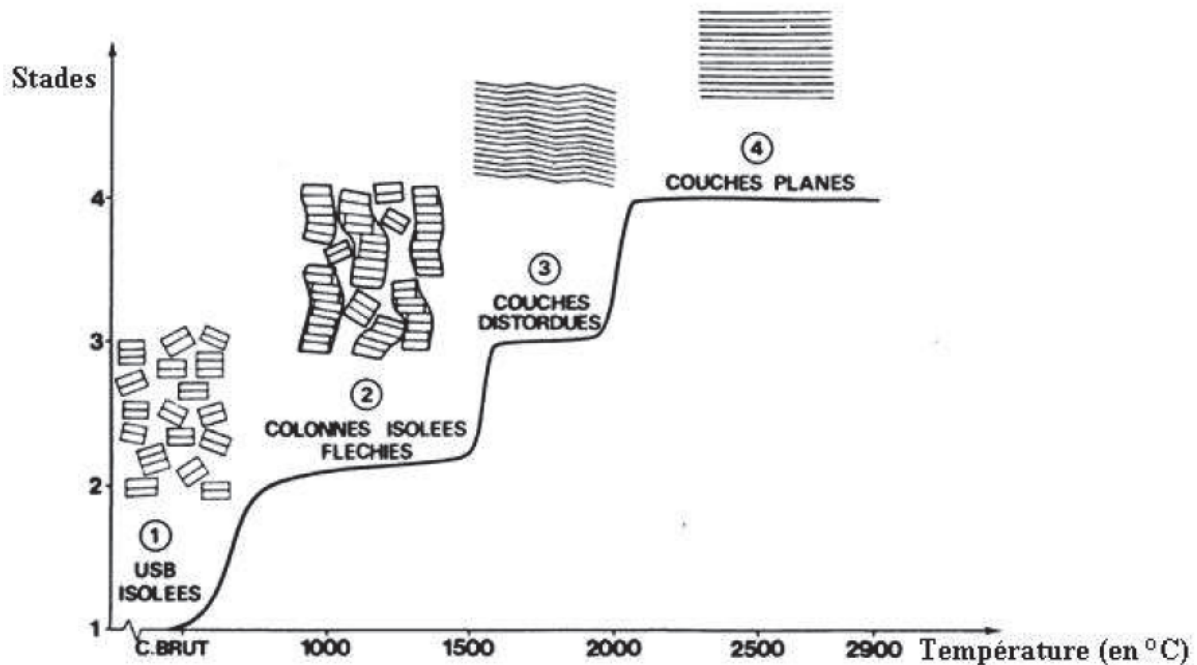


Figure 1 - 15 : Evolution de la structure du carbone au cours de la cuisson et de la graphitisation [Rouzaud 1983].

Sur cette figure, nous observons qu'au cours de la cuisson et de la graphitisation, l'organisation progressive des USB se fait par étapes successives. Tout d'abord, les USB sont isolées (étape 1). Ensuite, elles s'associent pour former des colonnes distordues (étape 2). Lors de la troisième étape, les colonnes adjacentes coalescent pour former des plans graphènes étendus et froissés. Enfin, les couches distordues se raidissent (stade 4). Les plans graphènes sont alors plats et parallèles entre eux [Rouzaud 1983].

b. Caractéristiques des graphites nucléaires des réacteurs UNGG

Bien que tous les graphites nucléaires aient été synthétisés avec le même processus industriel, les matières premières utilisées lors de la fabrication sont de natures différentes. En effet, en parallèle aux évolutions technologiques de la filière UNGG, des améliorations sensibles dans le domaine des matériaux et en particulier du graphite ont été intégrées, notamment une amélioration de la pureté allant de pair avec une réduction de la section de capture du graphite [Petit 2009]. Le Tableau 1 - 2 présente les caractéristiques des différents graphites vierges (empilements et réflecteurs) des réacteurs UNGG.

Réacteur	Nature du coke	Nombre d'imprégnation	Masse volumique (g/cm ³)
CHA1	Lockport L	1	1,69
CHA2	Lockport L	1	1,67
CHA3	Lockport L	1	1,70
CHA3 (fin de campagne)	Lockport M	1	1,70
SLA1	Lockport M	1	1,68
Empilement de SLA2	Lima	1	1,68
Chemise de SLA2	Lima	2	1,72
BU1	Lima	1	1,68
Réflecteur de G2	Lockport L	1	1,68
Empilement de G2	Spécial A	1	1,71

Tableau 1 - 2 : Caractéristiques des graphites des réacteurs UNGG [Bonal 2002; Vaudey 2010].

En règle générale, le graphite nucléaire d'empilement des centrales UNGG subit une seule imprégnation (sauf l'empilement de G1, et les murs de G2 et G3 qui ne sont pas imprégnés) alors que le graphite de chemise subit deux imprégnations [Cornuault 1981; Gauthron 1986].

c. Structure du graphite nucléaire

La Figure 1 - 16 présente la structure du graphite nucléaire à différentes échelles.

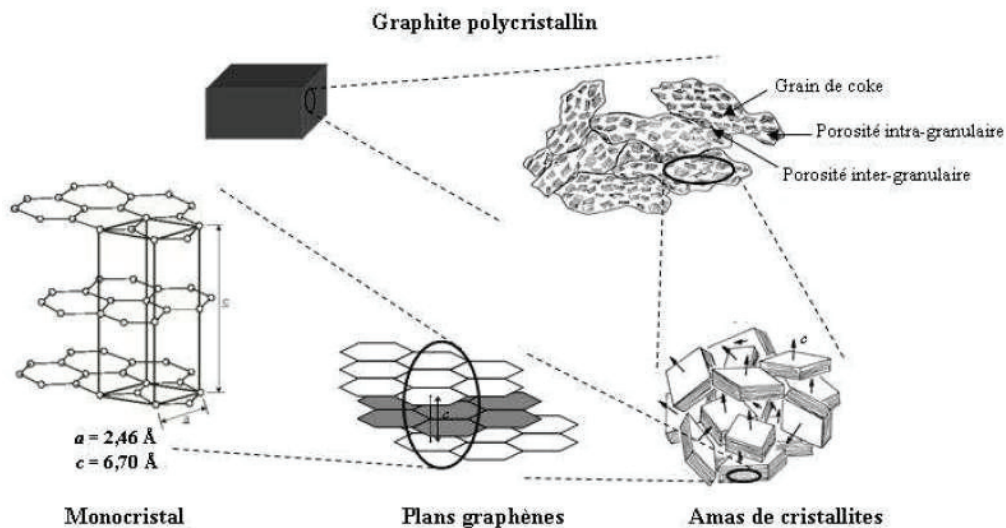


Figure 1 - 16 : Structure du graphite nucléaire [Bonal 2006].

Le graphite nucléaire est un matériau polycristallin, formé de grains de coke liés entre eux par du carbone. Chaque grain de coke est constitué d'un amas de cristallites qui sont elles mêmes formées de l'empilement de plans graphènes. Les cristallites résultent de l'empilement de structures hexagonales : les monocristaux. De plus, notons que le graphite nucléaire présente deux types de porosités : inter-granulaires et intra-granulaires (inter-cristallites) [Baker 1970; Bonal 2002].

3. Porosité du graphite nucléaire

La densité du graphite nucléaire atteint en moyenne 1,68, valeur très inférieure à celle d'un monocristal de graphite, égale à 2,25. Ceci est dû à la présence de porosités à l'intérieur du matériau. Cette porosité est significative car elle atteint plus de 30% du volume total pour un graphite non imprégné. Dans le cas d'un graphite imprégné une fois, elle est de l'ordre de 24% et, dans le cas de deux imprégnations, elle baisse jusqu'à 18% [Comte 2010]. Il est nécessaire de distinguer la porosité ouverte de la porosité fermée. Le rapport entre les deux peut varier en fonction de la nature du graphite. En effet, dans le cas d'un graphite nucléaire de type « Gilsocarbon », la porosité ouverte est de 11% et la porosité fermée de 8,6% [Jones 2010]. En comparaison, la porosité ouverte d'un graphite « Pile Grade A » est plus importante ($\approx 20\%$) et majoritaire (porosité fermée de 1%). Les phénomènes physico-chimiques contrôlant le relâchement des radionucléides en solution sont largement influencés par les caractéristiques de la porosité du graphite [Petit 2011].

L'étude de la porosité de différents graphites nucléaires utilisés dans la filière UNGG française a été réalisée au Laboratoire d'Analyse Radio-Chimique (LARC) au CEA Cadarache [Comte 2010]. Les techniques employées sont la pycnométrie hélium et la porosimétrie mercure. Des échantillons provenant de l'empilement vierge du réacteur expérimental G2 ont été analysés. La Figure 1 - 17 représente le pourcentage de porosité ouverte et totale de ces échantillons en fonction de leur densité. Les résultats montrent que la porosité ouverte représente presque 90 % de la porosité. De plus, une corrélation linéaire entre la porosité ouverte et la densité a été mise en évidence.

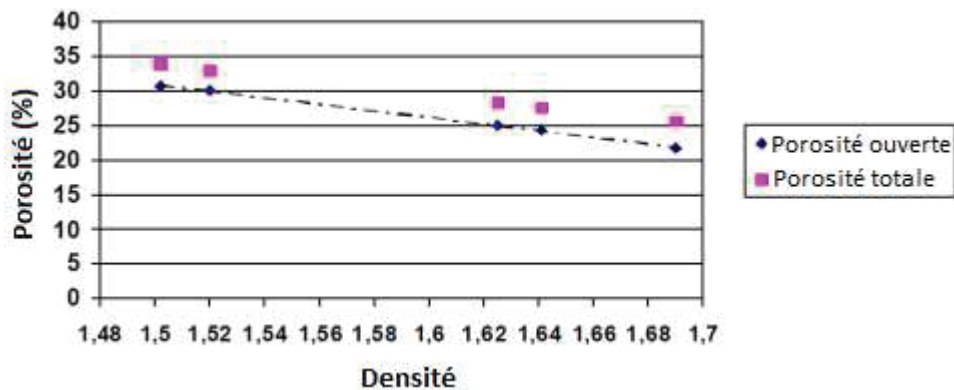


Figure 1 - 17 : Corrélation entre porosité et densité du graphite nucléaire d'empilement de G2 [Comte 2010].

Lorsque la densité augmente, la porosité ouverte diminue alors que la porosité fermée reste constante entre 3 et 4 %. Cela démontre que le procédé d'imprégnation réduit partiellement la porosité ouverte et n'affecte pas la porosité fermée [Comte 2010].

La porosimétrie mercure sur des échantillons d'empilement de G2 permet d'obtenir la distribution du diamètre des pores. La Figure 1 - 18, représentant le pourcentage du volume des pores en fonction de leur diamètre, montre qu'une grande partie de la porosité correspond à des pores d'un diamètre compris entre 1000 et 3000 nm. Ce résultat montre la même tendance que celle observée pour des graphites industriels [Walker 1957]. Quantitativement, la porosité possédant un diamètre compris entre 1000 et 3000 nm représente 75 % de la porosité totale, alors que celle qui est comprise entre 100 et 1000 nm représente 19 % de la porosité totale [Comte 2010].

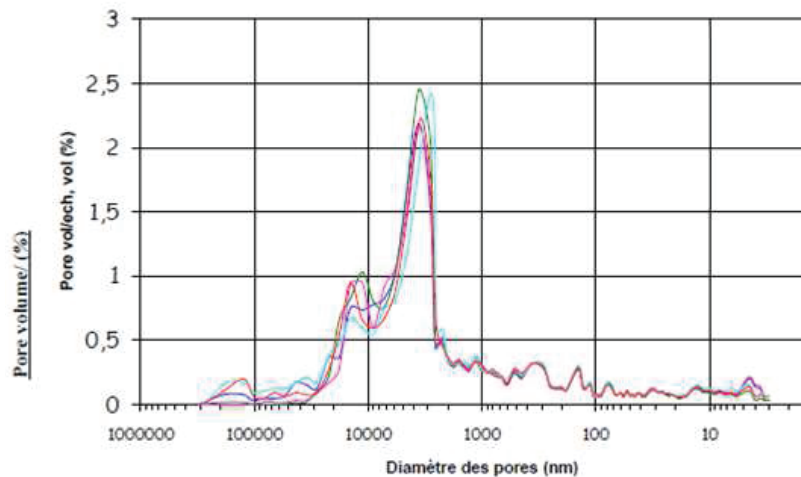


Figure 1 - 18 : Distribution du diamètre des pores en relation avec le volume de la porosité pour 5 échantillons d'empilement de G2 vierge similaires [Petit 2011].

La Figure 1 - 19 représente également la distribution du diamètre des pores mais cette fois sur des échantillons de graphite vierge issus de SLA2. Elle montre que les dimensions des pores qui contribuent le plus à la porosité totale sont situées dans une zone assez large entre 3 et 100 nm, puis autour d'un pic à 2000 - 3000 nm et d'un pic à 20000 nm.

Nous remarquons que les échantillons issus de SLA2 présentent une distribution des pores plus dispersée que ceux issus du graphite vierge de G2.

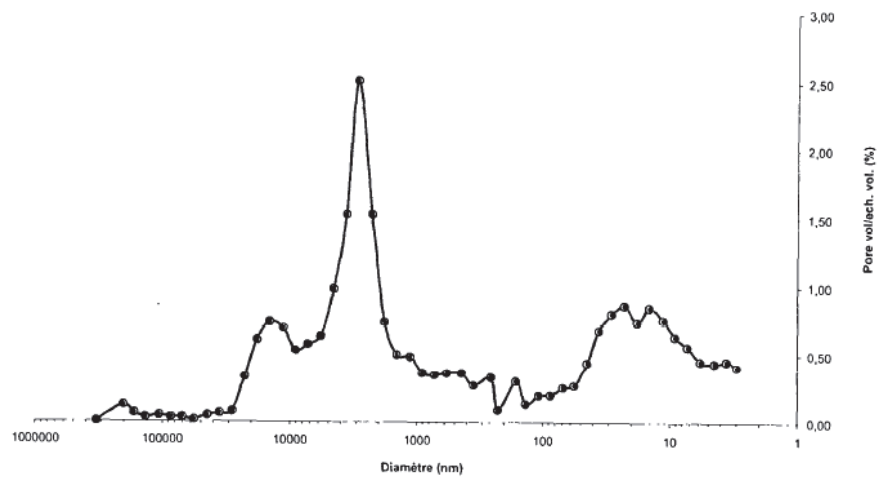


Figure 1 - 19 : Distribution du diamètre des pores en relation avec le volume de la porosité pour un échantillon d'empilement de SLA2 [Comte 2013].

4. Teneurs en impuretés

La pureté chimique du graphite dépend de celle des matières premières, d'une part, et du soin apporté lors de la graphitisation, d'autre part.

Le calcium, le titane, le fer, le bore et les terres rares (dysprosium, samarium, europium) sont généralement présents dans les matières premières et se retrouvent comme impuretés dans le graphite car leurs carbures associés (liés avec les atomes de carbone) sont d'une grande stabilité. Quant au vanadium, celui-ci existe dans les pétroles bruts et subsiste donc dans les cokes de pétrole [Hering 1961].

Par ailleurs, certains éléments apparaissent à l'intérieur du graphite nucléaire à l'état de trace au cours de la fabrication. Par exemple, les matériaux présents dans le four sont des sources de contamination dont l'incidence est notable. C'est le cas du silicium dont la présence dans le graphite nucléaire est largement liée à l'utilisation de silice dans les calorifuges.

En outre, au-delà des impuretés présentes après synthèse, les graphites sont soumis à une pollution atmosphérique. Ceci explique la présence d'eau absorbée sur le graphite à des teneurs de l'ordre de 30 à 100 ppm, de dihydrogène entre 15 à 20 ppm et d'azote. Du chlore est également absorbé à des quantités comprises entre quelques ppm et quelques dizaines de ppm [Hering 1961; Brésard 2000].

Le Tableau 1 - 3 et le Tableau 1 - 4 présentent, respectivement, la nature et les teneurs des impuretés chimiques contenues dans le graphite vierge d'empilement et de chemise des réacteurs UNGG d'EDF.

Impuretés (en ppm)	Chinon A1	Chinon A2	Chinon A3	St Laurent A1	St Laurent A2	Bugey 1
Cendres	178	106	107	80	98	98
Bore	0,137	0,118	0,110	0,091	0,110	0,110
Hydrogène	*	20	*	*	20	20
Lithium	0,15	0,03	*	0,08	0,07	0,10
Vanadium	30,0	26,6	30,0	*	*	*
Calcium	23	0,63	*	*	*	5
Sodium	14	2	*	*	*	11
Potassium	*	*	*	*	*	11
Magnésium	*	0	*	*	*	*
Fer	0	4,1	*	*	*	7,0
Cobalt	0,04	*	0,54	*	0,05	*
Titane	0,00	0,75	*	*	*	*
Chlore	6	10	*	*	*	*
Dysprosium (en 10 ⁻³ ppm)	0,65	1,00	*	*	0,75	0,45
Europium (en 10 ⁻³ ppm)	*	0,30	*	*	0,50	0,62
Samarium (en 10 ⁻³ ppm)	25,2	5,2	*	*	1,5	3,0

* : aucune mesure donnée

Tableau 1 - 3 : Impuretés chimiques dans les graphites vierges d'empilement des réacteurs UNGG d'EDF [Brésard 2000].

Impuretés (en ppm)	Chinon A2	Chinon A3	St Laurent A1 A2 Bugey 1
Cendres	89,2	118,0	1652,0
Bore	0,130	0,120	0,176
Hydrogène	20	20	*
Lithium	0,0	0,0	0,1
Vanadium	17,6	7,6	*
Calcium	5,2	4,0	*
Sodium	0,9	0,8	*
Potassium	1,4	0,9	*
Magnésium	2,1	*	*
Fer	3,7	5,0	*
Cobalt	0,029	*	0,080
Titane	0,2	*	*
Chlore	12	*	*
Dysprosium (en 10^{-3} ppm)	0,85	0,22	*
Europium (en 10^{-3} ppm)	0,12	0,80	*
Samarium (en 10^{-3} ppm)	1,80	0,73	*

* : aucune mesure donnée

Tableau 1 - 4 : Impuretés chimiques dans les graphites vierges de chemise de réacteurs UNGG d'EDF [Brésard 2000].

De part la faible teneur en impuretés des graphites nucléaires, leur section efficace de capture est donc suffisamment faible pour faire du graphite un matériau utilisé comme modérateur dans les centrales nucléaires. Cependant, il est important de connaître les teneurs en ces impuretés car certaines d'entre elles peuvent être activées par les neutrons et donc entraîner d'importantes questions vis-à-vis de la gestion des déchets graphités [Hering 1961].

5. La gestion des déchets graphités

a. Classification des déchets radioactifs

En France, les déchets nucléaires sont classés selon leur niveau d'activité et selon la période des isotopes radioactifs qu'ils contiennent. C'est ainsi que cinq catégories de déchets ont été définies par l'Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire (IRSN). Ces catégories sont présentées dans la Figure 1 - 20.

PÉRIODE			
	Vie très courte (Période < 100 jours)	Vie courte (Période ≤ 31 ans)	Vie longue (Période > 31 ans)
ACTIVITÉ	Très faible activité (TFA)	Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage - Cires)	
	Faible activité (FA)	Stockage de surface (Centre de stockage de l'Aube - CSA)	Stockage à faible profondeur (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
	Moyenne activité (MA)		
	Haute activité (HA)		Stockage réversible profond (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)

Figure 1 - 20 : Classification et mode de gestion à long terme actuellement pratiqués et envisagés en France selon les catégories de déchets radioactifs [Andra 2013].

Dans cette classification, les déchets à Vie très Courte (VTC) sont issus des applications médicales de la radioactivité (thérapie ou diagnostique). Ces déchets étant caractérisés par des périodes radioactives de quelques jours, leur gestion est assurée par décroissance radioactive. Les déchets de Très Faible Activité (TFA), proviennent pour une grande partie du démantèlement des installations nucléaires ou des sites industriels classiques et sont, par exemple, des bétons, des gravats, des plastiques et des ferrailles. L'ensemble de ces déchets est stocké en surface dans un centre de l'Andra, situé dans l'Aube. Les déchets de Faible et Moyenne Activité à Vie Courte (FMA-VC) proviennent de l'industrie nucléaire et de certains laboratoires de recherche (par exemple gants, filtres, résines d'épuration des eaux...). Ils sont stockés en surface dans deux centres de l'Andra, situés dans la Manche (site aujourd'hui fermé, en phase de surveillance) et dans l'Aube (site actuellement en exploitation). Les déchets de Faible Activité à Vie Longue (FA-VL) sont essentiellement des déchets radifères et graphités. Les premiers proviennent des activités de dépollution d'anciens sites de l'industrie du radium, du traitement de minerais très légèrement radioactifs et de la mise au point de méthodes d'extraction de l'uranium. Les seconds sont issus pour l'essentiel du démantèlement des modérateurs graphite des centrales UNGG. Les déchets de Moyenne Activité à Vie Longue (MA-VL) proviennent notamment des opérations de traitement des combustibles usés. Ce sont par exemple des gaines de combustibles compactées appelées coques, des boues et des équipements d'exploitation. Enfin, les déchets de Haute Activité (HA) regroupent le combustible usé non traité, les produits de fission et les actinides mineurs vitrifiés. Etant donné leur niveau de radioactivité et leur durée de vie, les déchets HA et MA-VL sont destinés à être stockés dans le Centre industriel de stockage géologique (Cigéo) aujourd'hui à l'étude par l'Andra. En attendant la création du site de stockage profond, ils sont entreposés sur les sites où les colis sont produits.

b. Inventaire radiologique des graphites irradiés

Les déchets graphites contiennent des radionucléides issus essentiellement de l'activation neutronique des impuretés constitutives du graphite ou des impuretés apportées par le caloporteur. Des produits de fission peuvent également être présents suite aux incidents de fusion de gaines dans les réacteurs de Saint-Laurent et à la présence de traces d'uranium dans certains graphites [Petit 2011]. Les principales voies de production pour certains des radionucléides d'intérêts sont reportées dans le Tableau 1 - 5.

Radionucléide	Réaction de formation	Section efficace pour des neutrons thermiques (barn)
Tritium	$^{10}_5\text{B} + \frac{1}{0}\text{n} \rightarrow 2\ ^4_2\text{He} + \frac{3}{1}\text{H}$	$\sigma = 12 \times 10^{-3}$
	$^6_3\text{Li} + \frac{1}{0}\text{n} \rightarrow \frac{4}{2}\text{He} + \frac{3}{1}\text{H}$	$\sigma = 940$
	Fission ternaire de $^{235}_{92}\text{U}$	
Carbone 14	$^{14}_7\text{N} + \frac{1}{0}\text{n} \rightarrow \frac{1}{1}\text{H} + ^{14}_6\text{C}$	$\sigma = 1,81$
	$^{13}_6\text{C} + \frac{1}{0}\text{n} \rightarrow \gamma + ^{14}_6\text{C}$	$\sigma = 0,9 \times 10^{-3}$
Chlore 36	$^{35}_{17}\text{Cl} + \frac{1}{0}\text{n} \rightarrow ^{36}_{17}\text{Cl} + \gamma$	$\sigma = 43,9$
	$^{39}_{19}\text{K} + \frac{1}{0}\text{n} \rightarrow ^{36}_{17}\text{Cl} + \alpha$	$\sigma = 4,32 \times 10^{-3}$
Cobalt 60	$^{59}_{27}\text{Co} + \frac{1}{0}\text{n} \rightarrow ^{60}_{27}\text{Co} + \gamma$	$\sigma = 37,2$
Baryum 133	$^{132}_{56}\text{Ba} + \frac{1}{0}\text{n} \rightarrow ^{133}_{56}\text{Ba} + \gamma$	$\sigma = 7$
	Produits de fission	
Césium 137	Produits de fission	

Tableau 1 - 5 : Voies de productions pour certains radionucléides présents dans le graphite [RN 2007; NIST 2013].

La réalisation d'un inventaire radiologique des graphites est nécessaire pour la conception d'un stockage et pour effectuer des études d'impact sur l'environnement. Un inventaire prévisionnel a été rédigé en 2009 par l'Andra sur la base de données producteurs.. Cet inventaire est très majorant dans la mesure où il est basé sur les valeurs maximales des analyses radiochimiques réalisées sur des échantillons prélevés dans les réacteurs. Cette approche est particulièrement pénalisante et peu réaliste. En conséquence, des travaux ont été réalisés au Centre d'Ingénierie de Déconstruction et Environnement (CIDEN) chez EDF pour préciser l'inventaire. La méthode mise en place repose sur l'élaboration d'une cartographie 3D du flux neutronique du réacteur et sur la reconstitution d'un inventaire global en prenant en compte les concentrations moyennes des impuretés à l'origine des radionucléides. L'application de cette méthode conduit à un inventaire réduit par rapport à l'inventaire du MIP 2009 [Petit 2011]. Le Tableau 1 - 6 illustre les résultats obtenus sur quelques radionucléides d'intérêt.

Radionucléide	Période (ans)	Inventaire selon Andra	Inventaire calculé 2008 (10^{12} Bq)
		2009 (10^{12} Bq)	
^{10}Be	$1,6 \times 10^6$	2,0	0,6
^{36}Cl	$0,3 \times 10^6$	2,3	0,2
^{41}Ca	$0,1 \times 10^6$	4,0	0,4
^{14}C	$5,7 \times 10^3$	340,0	260,0
^{63}Ni	100,1	440,0	153,0
^3H	12,3	140,0	192,0
^{60}Co	5,3	200,0	14,6

Tableau 1 - 6 : Comparaison de l'inventaire radiologique sur quelques radionucléides de l'empilement BUI selon le MIP 2007 de l'Andra et l'inventaire déclaré par EDF CIDEN en 2008 (date de référence 2013) [Petit 2011].

La Figure 1 - 21 présente l'évolution du contenu radiologique de l'ensemble des déchets graphités en fonction du temps.

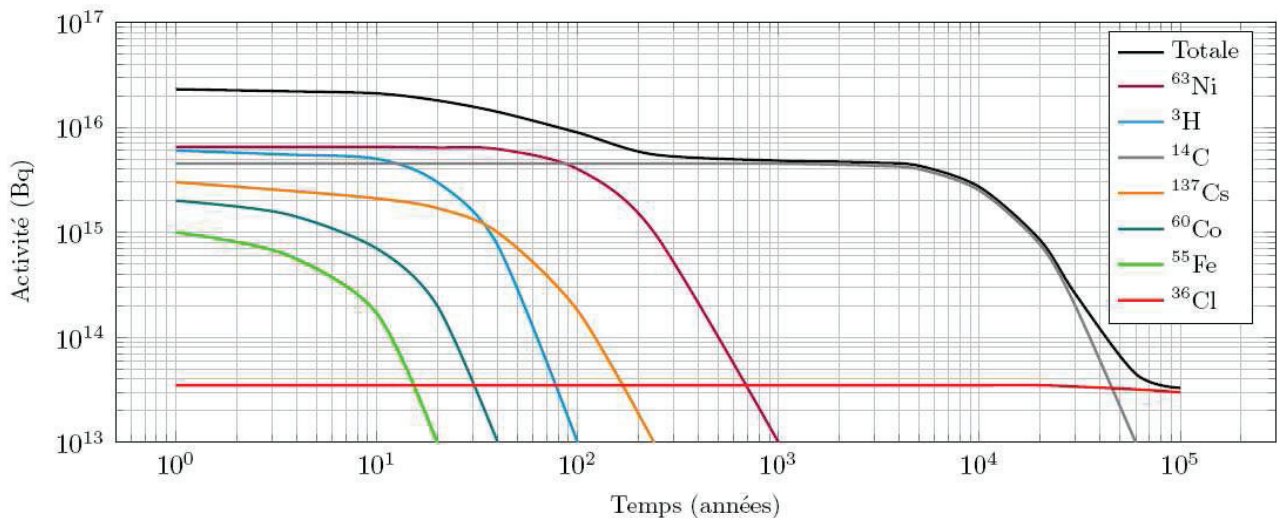
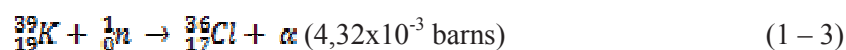
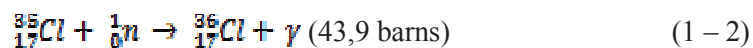


Figure 1 - 21 : Evolution de l'activité des principaux radionucléides présents dans l'ensemble des déchets graphités (NB : les inventaires indiqués ne sont pas à jour) [Andra 2013].

Les radionucléides contenus dans le graphite irradié sont susceptibles d'être relâchés pendant la phase de démantèlement et/ou pendant le stockage, après la resaturation en eau du site. Parmi les radionucléides à vie courte, le ^{60}Co et le ^3H sont particulièrement suivis pendant la phase d'exploitation du centre de stockage. Le premier est à l'origine de risques d'expositions importantes tandis que le second peut poser des problèmes de rejet. Il y a deux principaux radionucléides de période longue présents dans le graphite nucléaire et dimensionnants pour le stockage. Il s'agit tout d'abord du ^{14}C pour son inventaire initial important associé au risque de présence d'une fraction organique mobile [Vendé 2012], et du ^{36}Cl pour sa très grande mobilité dans l'environnement.

c. Problématique du chlore 36

Le chlore 36 peut être produit dans les réacteurs nucléaires par différentes voies. Tout d'abord, les deux seules voies de formation directe par activation neutronique sont la production à partir de l'isotope 35 stable du chlore (abondance isotopique égale à 75,77%) selon la réaction $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$ et la production à partir de l'isotope 39 stable du potassium selon la réaction $^{39}\text{K}(n,\alpha)^{36}\text{Cl}$:



Il peut également être formé par voie indirecte. La principale est l'activation neutronique de l'isotope 34 du soufre qui donne naissance à l'isotope 35 émetteur β du soufre, qui conduit ensuite à l'isotope 35 stable du chlore, précurseur du chlore 36 par activation neutronique :



En raison des différences de concentrations en chlore, potassium et soufre dans le graphite nucléaire et des différences de sections efficaces de capture neutronique, il est admis que la quasi-totalité du ^{36}Cl présent dans les déchets graphites provient de l'activation du ^{35}Cl .

Lors de cette réaction, l'atome d' ^{36}Cl est déplacé de son site structural. En effet, l'étude du schéma énergétique de la réaction $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$ [Coceva 1996; Molnár 2004] montre que chacune des voies de désexcitations conduit à l'émission d'un photon d'une énergie supérieure à 1327,4 eV. L'énergie de recul de l'atome de ^{36}Cl désexcité après émission d'un photon de 1327,4 eV est supérieure à 25 eV et suffisante pour l'expulser en dehors de son site structural [Vaudey 2010]. Le ^{36}Cl ainsi expulsé est extrêmement réactif et forme des liaisons avec les premières espèces qu'il rencontre, probablement des atomes de carbone du graphite. Le ^{36}Cl se désintègre ensuite à 98,1% par émission β^- en ^{36}Ar et à 1,9% par capture électronique en ^{36}S avec une période de 302 000 ans. La Figure 1 - 22 présente le schéma de désintégration du ^{36}Cl .

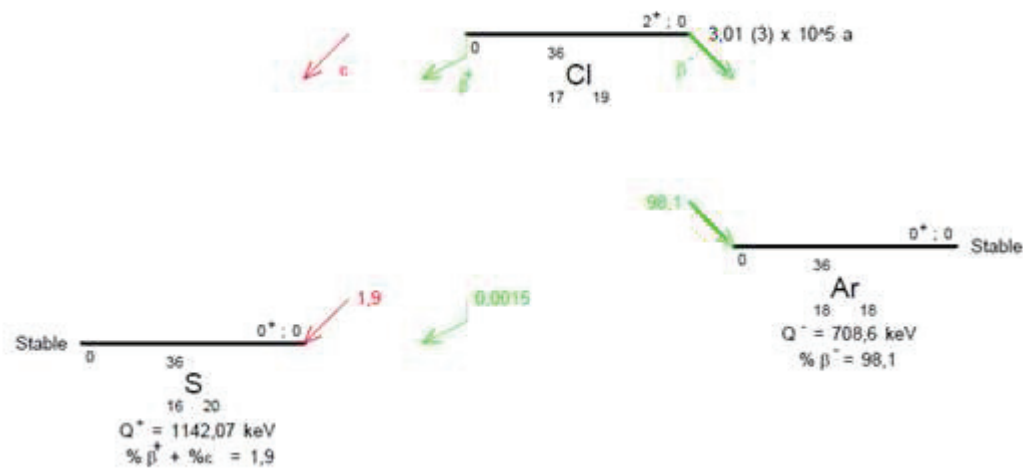


Figure 1 - 22 : Schéma de décroissance du ^{36}Cl [NIST 2013].

Le ^{36}Cl , de même que le chlore naturel, est volatil sous forme gazeuse, chimiquement très réactif et mobile dans la formation géologique argileuse retenue pour la mise en place du stockage. En effet, les surfaces des microcristaux de phyllosilicates qui forment l'argile sont chargées négativement. Le chlore subit donc un mécanisme d'exclusion anionique favorisant sa mobilité dans ce type de matrice [Andra 2005]. Les études d'impact montrent que le chlore 36 est le premier radionucléide en terme de dose à l'exutoire [Petit 2011]. Afin de contrôler et de limiter la dissémination éventuelle du ^{36}Cl dans l'eau utilisée lors du démantèlement et dans l'environnement lors de l'entreposage/stockage, il est nécessaire d'évaluer les possibilités de relâchement.

Selon l'inventaire CIDEN 2008, l'activité en ^{36}Cl pour les 17 000 tonnes de graphite d'EDF est de l'ordre de 5,3 TBq [Petit 2011]. Cette valeur est à comparer avec l'inventaire MIP 2009 de l'Andra estimé à 21,4 TBq en ^{36}Cl pour ces mêmes graphites EDF [Andra_NoteTechnique 2007]. Il n'y a à priori pas de raison objective pour penser que l'inventaire des graphites du CEA et d'AREVA soit plus élevé que celui des graphites EDF. Il est donc très vraisemblable que l'inventaire global réactualisé en ^{36}Cl pour tous les déchets graphites français soit au final très inférieur à l'inventaire initial total de 32 TBq pour tous les graphites français [Petit 2011].

d. Scénarii de gestion des graphites irradiés

Les graphites nucléaires irradiés sont classés dans la catégorie des déchets FA-VL. Les lois de décembre 1991 et de juin 2006 ont institué un programme de recherche et d'étude dont l'un des objectifs est la mise au point de solutions de stockage des déchets graphités [JORF 2006]. Le scénario de référence initial était un stockage direct dans un site de stockage dédié, de 50 à 200 m de profondeur (de type Stockage en Couverture Intacte). Néanmoins, face aux difficultés rencontrées pour trouver un site de stockage à ces déchets, l'Etat, dans le cadre du Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs 2010-2012 (PNGMDR), a demandé à l'Andra d'élargir les options de gestion à long terme des déchets FAVL. Ainsi, 3 nouveaux scénarios sont envisagés :

- scénario alternatif n°1 : stockage direct de l'ensemble des déchets de graphite, soit dans un stockage dédié, soit à Cigéo en commun avec les déchets de Moyenne Activité.
- scénario alternatif n°2 : tri des déchets de graphite préalablement au stockage. Suite à la réévaluation des inventaires en chlore 36 dans les empilements graphite d'EDF, les empilements, qui constituent l'essentiel des déchets de graphite (18 000 t) présentent une activité en ^{36}Cl qui pourrait être compatible avec un stockage à faible profondeur. Les autres déchets de graphite (5000 t, essentiellement les chemises) seraient alors orientés vers Cigéo.
- scénario alternatif n°3 : traitement des graphites. Pour ce scénario, les déchets de graphite seraient suffisamment décontaminés pour que leur inventaire radiologique résiduel soit compatible avec un stockage à faible profondeur, voire même pour une destruction par gazéification. Les radionucléides extraits et les cendres résiduelles éventuelles seraient alors conditionnés pour un stockage dans Cigéo avec les déchets MAVL [Petit 2013].

III. Etat de l'art sur l'évolution du graphite nucléaire en réacteur

Lors de son passage en réacteur, le graphite nucléaire subit des évolutions structurales et physico-chimiques. Trois facteurs principaux gouvernent ces évolutions : la température, l'irradiation du graphite nucléaire et la radiolyse du gaz caloporteur.

1. Effets de la température et de l'oxydation thermique du graphite

a. Dilatation des monocristaux de graphite

D'une manière générale, l'augmentation de la température d'un matériau cristallin, tel que le graphite, se traduit par une augmentation de son volume. Le Tableau 1 - 7 présente les valeurs moyennes des coefficients de dilatation entre 25 et 525°C de différents graphites.

Caractéristiques	Graphite nucléaire		Graphite d'aciérie	
	Isotrope	Non isotrope	Non isotrope	Non isotrope
Qualité				
Coefficient de dilatation linéaire :				
Dans le sens longitudinal	$5,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$1,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$1,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Dans le sens transversal	$5,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$3,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$2,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$2,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Anisotropie de dilatation	<1,1	1,4	1,5	1,5

Tableau 1 - 7 : Coefficient de dilatation linéaire moyen pour des graphites nucléaire et d'aciérie [Cornuault 1981].

Les mesures des coefficients de dilatation thermique des graphites nucléaires donnent des résultats variables selon que celles-ci sont faites parallèlement ou perpendiculairement à l'axe de filage. De même, des variations sont relevées selon la qualité isotrope ou anisotrope du graphite. Cependant, l'anisotropie de dilatation reste inférieure ou égale à 1,5. D'autre part, il faut savoir qu'avec l'augmentation de la température, les coefficients de dilatation thermique augmentent pratiquement de manière semblable pour tous les types de graphite nucléaires [Cornuault 1981]. Par ailleurs, l'emploi de coques isotropes lors de la fabrication du graphite permet d'obtenir des graphites possédant une faible anisotropie de dilatation.

La dilatation des monocristaux de graphite a pour effet de réduire les microporosités se trouvant à proximité des monocristaux comme le montre la Figure 1 - 23. Ce type de porosité, également appelé fissures de Mrozowski, se trouve entre les plans graphènes. Elle se forme lors de la contraction anisotropique du matériau durant la phase de refroidissement après la graphitisation. Son existence permet un soulagement des contraintes parallèles aux plans graphènes [Jones 2010]. Cette microporosité s'observe à l'aide d'un microscope électronique à transmission.

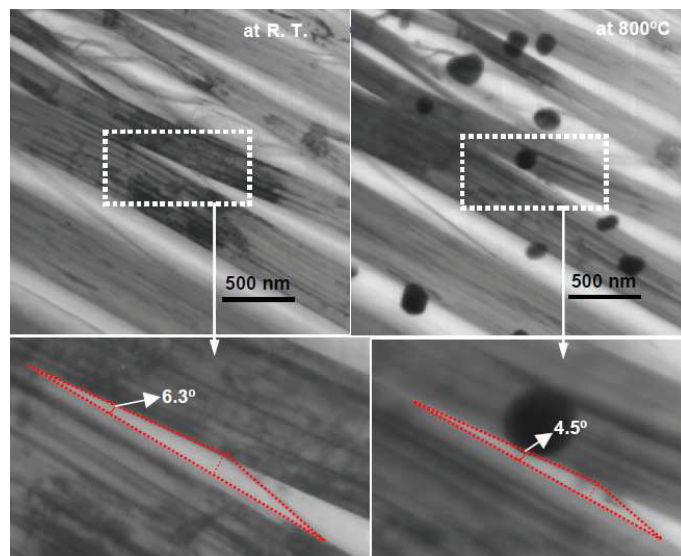


Figure 1 - 23 : Fermeture de microporosité du graphite à 800°C [Jones 2010].

Sur cette figure, nous observons que l'angle créé par une porosité entre deux monocristaux est de 6,3 ° à température ambiante. A 800 °C, cet angle n'est plus que de 4,5 °.

b. Oxydation thermique du graphite

L'oxydation thermique est un effet indirect de la température sur la structure du graphite à considérer. En effet, les atomes de carbone du graphite peuvent subir diverses transformations par l'action de différents agents oxydants présents dans le milieu tels que le dioxygène, le dioxyde de carbone et l'eau. Les produits de ces réactions sont principalement des oxydes de carbone, du méthane et du dihydrogène.

A titre d'exemple, l'oxydation thermique du graphite par le dioxyde de carbone se déroule selon l'équation de Boudouard :



L'ensemble des réactions d'oxydation a pour conséquence une dégradation des propriétés mécaniques et thermiques du graphite [Baker 1970; Blanchard 2000].

Plusieurs facteurs contrôlent la vitesse de la réaction d'oxydation thermique du graphite [Blanchard 2000] :

- Taux d'approvisionnement de la surface et pression partielle en oxydant
- Surface disponible pour l'oxydant sur le graphite
- Taux de dissipation des produits de la réaction
- Dommages induits dans le graphite par les neutrons rapides
- Quantité et distribution des impuretés catalytiques dans le graphite
- Température
- Coefficient de diffusion des gaz

Il existe trois régimes cinétiques d'oxydation : le régime chimique, le régime de diffusion et le régime de transfert de gaz [Blanchard 2000; Xiaowei 2004; Kim 2006]. La Figure 1 - 24 présente les trois régimes d'oxydation thermique du graphite pour l'oxydant O_2 . Ils ont été mis en évidence et suivis par thermogravimétrie. En effet, la perte de masse du graphite correspond à une consommation du carbone pour les réactions d'oxydation.

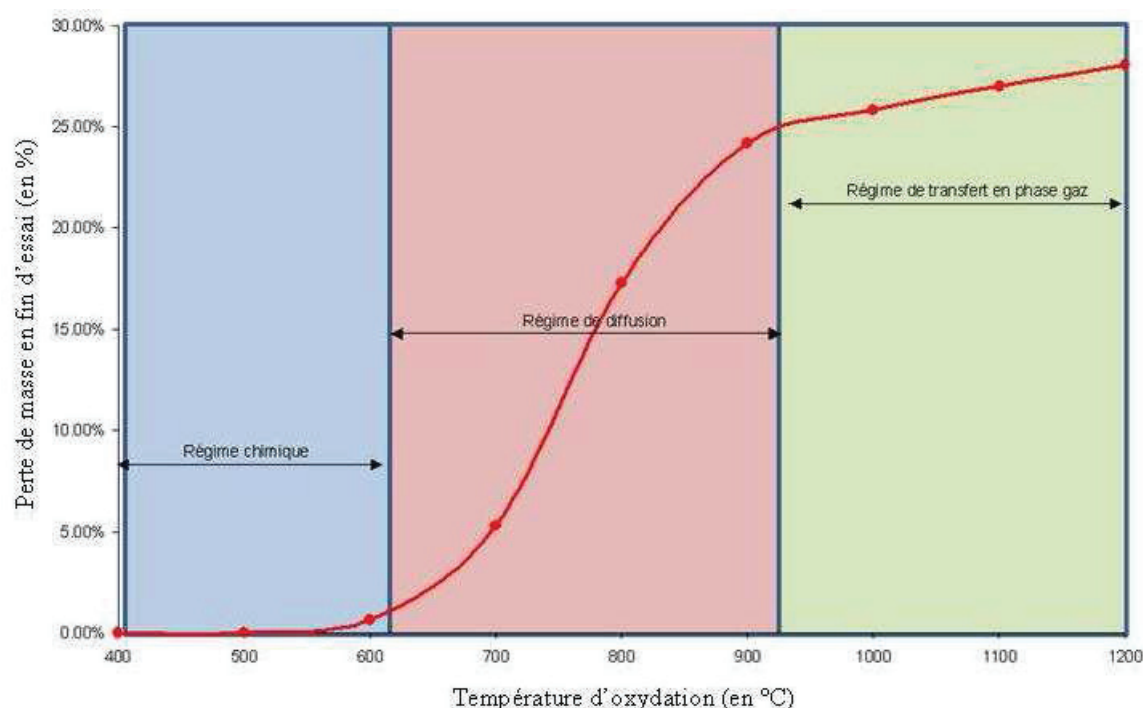


Figure 1 - 24 : Cinétique d'oxydation du graphite par O_2 mesurée par thermogravimétrie en fonction de la température d'oxydation [Bonal 2006].

Le premier régime a lieu à des températures d'oxydation faibles (jusqu'à 600 °C). La réaction d'oxydation, très lente, est régie par la réactivité chimique. Le taux de réaction de l'oxydation thermique est contrôlé par les propriétés intrinsèques du graphite, indépendamment du temps d'oxydation. La réaction d'oxydation thermique est homogène sur l'ensemble de la profondeur de pénétration de l'oxydant. Elle se déroule assez lentement dans les pores du graphite et ne change pas sa microstructure [Xiaowei 2004]. En conséquence, la surface accessible et la concentration de l'oxydant restent constantes. Il apparaît donc que le

taux d'oxydation est indépendant du temps. Le second régime, observé entre 600 °C et 900 °C, est régi par la diffusion de l'oxydant dans les pores du graphite. De ce fait, la réaction d'oxydation thermique est significativement limitée par la diffusion des gaz. La microstructure du graphite est modifiée. Certains pores s'ouvrent et les micropores deviennent des meso- ou macropores, entraînant une oxydation hétérogène, active préférentiellement à la surface des pores [Xiaowei 2004]. Le troisième régime, ayant lieu à des températures supérieures à 900 °C, est régi par le transfert en phase gaz. La réaction d'oxydation thermique se déroule alors essentiellement à la surface du graphite. Il existe un gradient de concentration de l'oxydant de la surface vers la profondeur du matériau. Le taux de réaction est proportionnel à la surface disponible et décroît avec le temps d'oxydation.

La constante de vitesse de la réaction d'oxydation augmente lorsque la température augmente selon la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1 - 6)$$

Avec : A (en s⁻¹) la constante pré exponentielle, E_a (en J.mol⁻¹) l'énergie d'activation, R (en J.mol⁻¹.K⁻¹) la constante des gaz parfaits et T (en K) la température.

A titre d'exemple, dans le cas de l'oxydation par O₂, l'énergie d'activation est environ égale à 200 kJ.mol⁻¹ et n'est pas affectée par d'éventuelles variation de la concentration en dioxygène [Kim 2006].

La cinétique de la réaction d'oxydation thermique peut-être modifiée par des catalyseurs (métaux, Na, K, Ca, Cu, Ti, Fe, Mo, Cr, Co, Ni et V) ou des inhibiteurs (tel que le bore en présence de phosphore) qui sont des impuretés du graphite. Les impuretés catalytiques augmentent le taux de réaction et diminuent localement l'énergie d'activation. Cet effet est très important pour des températures inférieures ou égales à 700 °C [Baker 1970; Xiaowei 2004]. Par ailleurs, l'oxydation thermique en présence d'humidité rend accessible des porosités qui initialement ne l'étaient pas. De plus, elle est plus sélective aux défauts structuraux. L'humidité agit donc comme un catalyseur de l'oxydation thermique [Lang 1968].

Pour conclure, dans les réacteurs UNGG où la température du graphite est inférieure ou égale à 500 C, l'oxydation thermique n'est pas prépondérante, malgré une augmentation du taux d'oxydation, à un niveau local, due à l'effet catalyseur de certaines impuretés.

2. Effets de l'irradiation du graphite nucléaire

Dans les réacteurs UNGG, le graphite nucléaire est essentiellement irradié par des photons gamma et des neutrons. Dans cette partie, nous décrivons les effets de ces deux types d'irradiation sur la structure du graphite.

a. Effet de l'irradiation du graphite nucléaire par les photons gamma

L'interaction des photons avec la matière est décrite dans l'Annexe 1.

L'étude de l'impact des photons gamma sur la structure du graphite a fait l'objet de nombreuses publications. Les études présentées dans ce paragraphe ont toutes été réalisées à température ambiante avec une source ⁶⁰Co, dont les deux photons gamma ont une énergie de 1,17 MeV et 1, 33 MeV. Il est cependant difficile de les comparer entre elles en raison de différences de nature entre les graphites étudiées, les doses déposées et les débits de doses.

Tout d'abord, F. Cataldo et al. [Cataldo 2000] montrent que l'irradiation gamma d'un graphite commercial (Aldrich®) sous azote, à température ambiante avec une dose totale de 1 MGy et à un débit de dose égal à 5,7 kGy/h peut produire un taux significatif de dommages dans le graphite (formation d'atomes

interstitiels). La formation de lonsdæelite, de domaines hexagonaux de diamant, de carbone vitreux amorphe et de structures en forme d'oignons a été montrée [Cataldo 2000]. Par ailleurs, D.H. Galván et al. [Galván 1998] ont montré que l'irradiation gamma augmentait le taux de graphite turbostratique pour une dose totale égale à 1 MGy et un débit de dose de 8,4 kGy/h. Par ailleurs, ils observent une augmentation de l'angle de rotation des plans graphènes en diffraction de l'ordre de 10° [Galván 1998]. Au contraire, Z. Xu et al. [Xu 2009] ont constaté une augmentation du degré de graphitisation de leurs échantillons de graphite en poudre de 75 % à 81 % pour une dose déposée de 2 MGy. Dans cette publication, le débit de dose n'est pas précisé. Par ailleurs, B. Li et al. [Li 2013] ont constaté, quant à eux, une restructuration de leurs échantillons de graphite naturel sous forme de poudre lors d'analyses par spectrométrie Raman pour une dose de 200 kGy avec un débit de dose égale à 1,8 kGy/h.

Afin d'expliquer les différences de résultats de la littérature vis-à-vis des effets de l'irradiation gamma sur la structure du graphite, les auteurs s'appuient sur la différence de débit de dose et sur un éventuel effet de guérison des défauts dû à l'interaction du flux d'électrons Compton avec les défauts [Nikolaenko 1996; Li 2013].

En conclusion, les photons gamma peuvent avoir un rôle restructurant ou déstructurant sur le graphite nucléaire en fonction du débit de dose. C'est également le cas des électrons. En effet, D. Ugarte [Ugarte 1995] a montré la formation de structures en forme d'oignons et de structures de type « diamant » ultradispersées sous irradiation électronique.

b. Effet de l'irradiation du graphite nucléaire par les neutrons - simulation de ces effets par les ions

Nous avons vu précédemment que les neutrons émis par la réaction de fission nucléaire de ^{235}U ont une énergie comprise entre 0 et 10 MeV. La majorité de ces neutrons a une énergie cinétique de 1,33 MeV. L'énergie moyenne des neutrons est de 2 MeV. Ces neutrons rapides sont modérés en neutrons thermiques par l'intermédiaire de collisions élastiques avec les atomes de carbone du graphite. Au cours de ces collisions, une partie de l'énergie du neutron est transmise à l'atome de carbone choqué. L'énergie seuil de déplacement des atomes de carbone dans le réseau cristallin du graphite étant comprise entre 28 et 31 eV [Lemaignan 2003], dans la grande majorité des cas, l'atome de carbone primaire (Primary Knocked-on Atom (PKA)) est déplacé de son site structural et interagit par la suite avec le graphite. L'interaction d'une particule chargée avec la matière est décrite en Annexe 1.

Dans le cas d'un choc frontal, l'énergie maximale E_{max} que peut céder le neutron, d'énergie totale E_n , lors d'une collision avec un atome de carbone de masse $A = 12$ s'exprime par la relation suivante :

$$E_{\text{max}} = \frac{4A}{(A+1)^2} \times E_n = 0,284 \times E_n \quad (1 - 31)$$

Dans le cas d'un neutron de 10 MeV, l'énergie maximale d'un atome de carbone déplacé est ainsi égale à 2,84 MeV. Pour un neutron de 2 MeV, cette énergie vaut 284 keV.

Les atomes de carbone déplacés vont perdre leur énergie essentiellement au cours de chocs balistiques générant de très nombreux dégâts au cours des nombreuses cascades de collisions $((dE/dx)_{\text{nucléaire}}$ prédominant (Annexe 1)). Cependant, pour les neutrons très énergétiques, les atomes de carbone déplacés ont suffisamment d'énergie pour exciter et ioniser le milieu $((dE/dx)_{\text{électronique}}$ non négligeable (Annexe 1)). En effet, les pouvoirs d'arrêts électroniques du graphite pour des atomes de carbone ayant des énergies de 2,84 MeV et 284 keV valent respectivement 1600 keV/ μm et 700 keV/ μm [Ziegler 1985]. Il est donc important de s'intéresser aux effets de ces deux types d'interaction.

Dans la littérature, de nombreux articles [Jin 2000; Liu 2001; Liu 2003; Liu 2006; Burchell 2011; Lehtinen 2011; Zhai 2011; Jeet 2012; Tsai 2013] portent sur les études de modification de structures de systèmes carbonés tels que les graphites nucléaires, HOPG, nanotubes de carbone, fullerènes, diamant, ... Ces

études s'appuient notamment sur des techniques telles que la spectrométrie Raman, la microscopie électronique, la diffraction X ou des mesures de résistivité. Elles mettent en œuvre des irradiations aux neutrons et aux ions de différentes masses et énergies et montrent que la création de défauts et leur guérison dépendent du domaine de perte d'énergie des ions, mais également de la fluence et des conditions d'irradiation, en particulier la température. Par exemple, Tsai et al. [Tsai 2013] ont montré qu'en irradiant un graphite en régime balistique, il peut y avoir compétition entre la formation de défauts par irradiation et leur guérison par la température. En effet, en dessous de 600 °C, la formation de défauts est plus rapide que leur guérison alors qu'au-delà de 600 °C, les effets de la guérison sont plus significatifs.

De ce fait, si l'on veut bien décrire et comprendre les modifications induites par l'irradiation en réacteur, il est nécessaire de mener une étude approfondie des effets de l'irradiation en faisant varier à la fois, l'énergie de la particule incidente, la fluence d'irradiation ainsi que la température.

i. Effets balistiques

C'est l'endommagement balistique qui affecte majoritairement la structure du graphite nucléaire en réacteur. Lors de l'irradiation neutronique, le déplacement du PKA crée une lacune et des groupes de défauts secondaires [Telling 2003]. Ainsi, pour chaque collision avec un neutron, plusieurs centaines de déplacements surviennent dans un temps compris entre 10^{-15} s et 10^{-14} s. On représente ce phénomène par une cascade de déplacements, illustrée sur la Figure 1 - 25.

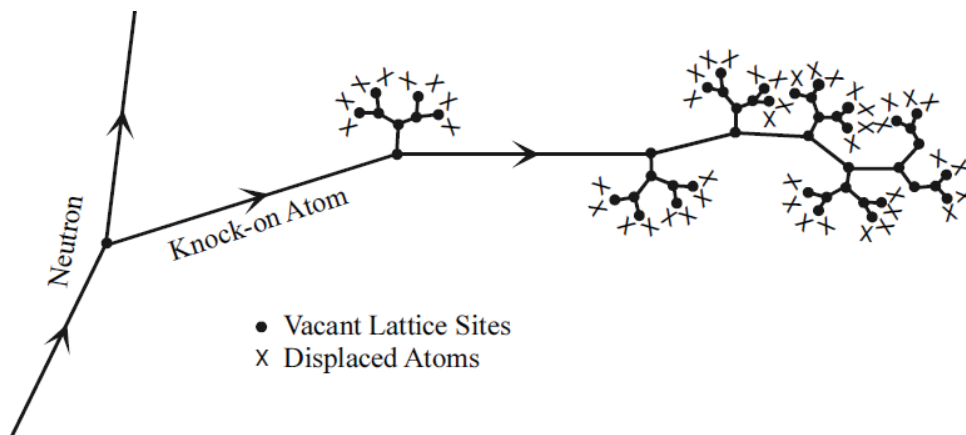


Figure 1 - 25 : Schéma d'une cascade de collision engendrant des lacunes et des déplacements d'atomes dans le graphite nucléaire [AIEA 2000].

Tous les défauts créés au cours de la cascade de collisions ne contribuent pas nécessairement au dommage à long terme. Une première recombinaison de ces défauts survient immédiatement [Lemaignan 2003]. La concentration de défauts ponctuels dans le matériau, qui ne se recombinent pas immédiatement, augmente avec le flux neutronique. Des défauts de types identiques (lacune – lacune ou interstitiel – interstitiel) ou opposés (lacune – interstitiel) peuvent se retrouver au voisinage l'un de l'autre. La configuration de l'arrangement atomique local devient instable et des séries de réarrangements secondaires peuvent avoir lieu [Lemaignan 2003]. Par exemple, dans le cas d'un interstitiel et d'une lacune, tout mouvement d'un atome proche de la lacune peut permettre la disparition de l'interstitiel. Cette recombinaison élastique ne fait pas intervenir de diffusion. Elle est athermique et a lieu en quelques vibrations du réseau cristallin. Dans le cas de deux défauts de même nature, il y a agrégation. D'une part, deux lacunes se rencontrant formeront une bilacune, défaut moins énergétique que la somme des deux lacunes, mais moins mobile. Par la suite, d'autres lacunes proches participeront à la formation d'une cavité ou bien d'une boucle de dislocation lacunaire, plus favorable énergétiquement. D'autre part, en ce qui concerne les interstitiels, leur agglomération ne peut avoir lieu que sous forme de boucles de dislocations interstitielles [Lemaignan 2003].

La Figure 1 - 26 [Kelly 1982] représente les défauts structuraux induits par chocs neutroniques dans le graphite et leurs agglomérations avec l'augmentation du flux neutronique.

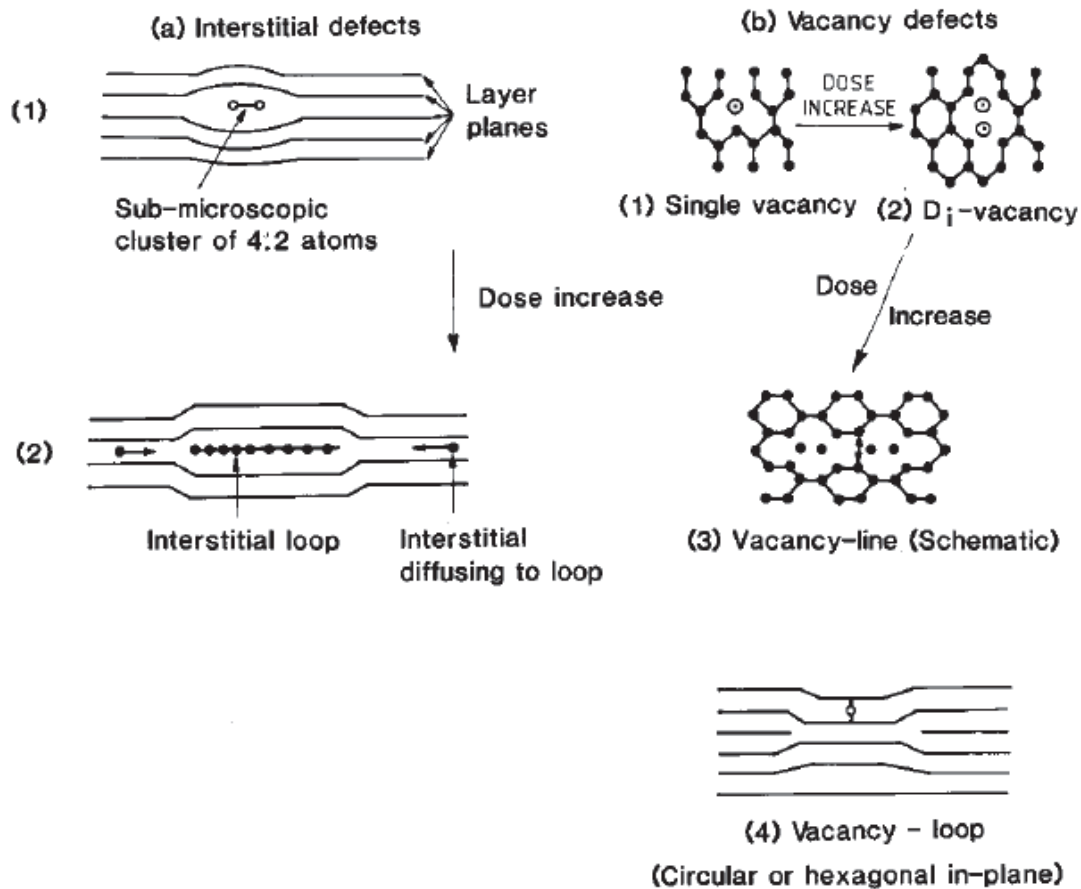


Figure 1 - 26 : Vue schématique des défauts structuraux induits par chocs neutroniques dans le graphite et leurs agglomérations avec l'augmentation du flux neutronique [Kelly 1982].

A ces phénomènes d'agrégation, s'ajoutent les recombinaisons par diffusion. En effet, à partir de 200°C, les défauts ponctuels vont se recombiner en se déplaçant sur des grandes distances [Gauthron 1986]. Dans le cas contraire, c'est-à-dire en dessous de 200 °C, et pour une fluence neutronique égale ou inférieure à $1,6 \times 10^{20} \text{ n.cm}^{-2}$, il y a accumulation d'énergie qui peut être libérée spontanément, provoquant une élévation de température du graphite nucléaire jusqu'à 1200°C. Ce phénomène, appelé effet Wigner, peut être à l'origine d'incendies dans les centrales nucléaires fonctionnant à basse température et refroidis à l'air. L'incendie de 1957 dans la centrale de Windscale en Grande Bretagne en est une parfaite illustration [Gauthron 1986].

La diffusion des interstitiels étant très rapide comparée à celle des lacunes, ce sont essentiellement les interstitiels qui vont rencontrer les lacunes [Gauthron 1986].

La création de lacunes et d'interstitiels au cours de l'irradiation a pour principal effet de déstructurer le graphite. Au début de l'irradiation, les défauts sont produits au sein des plans de base ou entre ces plans, ce qui a pour conséquence une diminution de la conductivité thermique du graphite. Puis les défauts se forment dans les trois dimensions du cristal créant un fléchissement des plans de base [Tanabe 1995].

L'ensemble de ces phénomènes modifient les propriétés structurales du matériau. Les cristaux de graphite subissent une expansion selon le plan c perpendiculaire à l'empilement des plans graphènes et une

contraction selon l'axe a [Wood 1980; Neighbour 1999]. La taille des cristallites diminue [Atsumi 1996]. Les pores les plus petits se referment et des fissures apparaissent [Babout 2005]. A partir d'analyses Raman sur des graphites nucléaires, Niwase montre qu'à partir d'une fluence égale à $7,0 \times 10^{20}$ nrapide.cm⁻², qui correspond à un nombre d'atomes déplacés compris entre 0,1 et 1 dpa, le graphite tend vers un état amorphe. [Niwase 1990].

Par ailleurs, les modifications structurales engendrées par l'irradiation neutronique ont des conséquences sur les propriétés physiques du graphite nucléaire. L'augmentation de la fluence neutronique à température constante a pour effet de diminuer la conductivité thermique K [Bonal 2006], d'augmenter la résistivité électrique [Kinchin 1954] et la valeur du module d'Young E_0 [Bonal 2006].

ii. Effets des excitations électroniques

Dans la littérature, les effets des excitations électroniques et des ionisations ont été étudiés en irradiant le graphite avec des ions de haute énergie, typiquement dans des gammes d'énergies comprises entre le MeV et le GeV [Liu 2001; Liu 2003; Liu 2006], et des masses allant du néon à l'uranium. Ces conditions permettent de couvrir une vaste gamme de pertes d'énergie électronique entre 2000 et 30 000 keV/ μ m [Liu 2003].

Certains auteurs ont montré que, lorsqu'un ion de haute énergie pénètre dans du HOPG, cela peut conduire à la formation d'une trace le long de sa trajectoire d'un diamètre compris entre 2 et 3,5 nm [Liu 2003]. Dans la partie centrale de la zone d'impact, la structure du graphite est détruite. Ce phénomène peut s'expliquer par le modèle de la pointe thermique [Toulemonde 1993], en considérant deux sous-réseaux distincts : le sous-réseau électronique et le sous-réseau atomique constitué des noyaux et des électrons de valences. L'énergie de l'ion incident est tout d'abord transmise au réseau électronique et entraîne une augmentation de la température. Un couplage électron-phonon permet un transfert de l'énergie du réseau électronique au réseau atomique. Si l'énergie déposée et le couplage des sous réseaux électronique et nucléaire sont suffisamment élevés pour permettre à la température du réseau ionique d'atteindre la température de fusion du matériau de l'échantillon, une région cylindrique autour du passage du rayonnement devient fluide. Cette région va ensuite refroidir pour revenir à la température ambiante dans une phase différente de la phase initiale. Le rayon de ces traces dépend du volume entré en fusion. Pour les matériaux carbonés, le seuil d'endommagement par excitation électronique dépend du matériau considéré et notamment de paramètres telles que la structure et la dimension qui sont susceptibles d'affecter la dissipation de l'énergie apportée par les ions incidents. Dans le cas du HOPG, cette valeur seuil est de $7,3 \pm 1,5$ MeV/ μ m [Liu 2001; Lehtinen 2011]. Pour des excitations électroniques supérieures à cette valeur et un couplage électron-phonon fort ($0,17$ pour une particule d'énergie $E \geq 8$ MeV/A ou $0,4$ pour une particule d'énergie $E \leq 2,2$ MeV/A [Karlusic 2012]), des traces sont formées.

D'une manière générale, quel que soit le type d'irradiation, l'augmentation de la fluence tend à amorphiser la structure initiale. Cela conduit à la formation de liaisons sp^3 au détriment des liaisons sp^2 , comme cela a été montré par Jeet et al. [Jeet 2012] dans le cas de nanotubes de carbone. A l'opposé, la température permet de recuire les défauts : cela a été montré par Liu et al. [Liu 2006] qui ont mis en évidence par des observations microscopiques et par microspectrométrie Raman le recuit des traces lors d'irradiation de HOPG effectuées avec des ions Xe de 3 MeV/u aux températures de 500 K et 800 K. Les observations de Fernandes et al. [Fernandes 2013] basées sur des mesures de résistivité montrent également un recuit des défauts lors d'irradiations de graphite avec des ions Au de 8,6 MeV/u à différentes températures allant jusqu'à environ 1700°C. Par ailleurs, le rôle important joué par la température d'irradiation sur la nature, la mobilité des défauts et leur guérison a également été mis en évidence, notamment sur des graphites irradiés par des neutrons. En effet, en comparant des échantillons de graphite irradiés à des températures respectivement inférieures et supérieures à 400°C, Burchell et al. [Burchell 2011] ont montré d'une part que les défauts générés dans ces deux régimes de températures étaient différents. D'autre part, ils ont mis en évidence en recuisant les graphites irradiés à différentes températures allant jusqu'à 2000°C que le taux de guérison était plus important dans le cas des échantillons irradiés à haute température alors qu'il était très faible dans le cas des échantillons irradiés à plus faible fluence neutronique mais aussi à plus faible température. La persévérance des défauts intracristallins semble donc fortement conditionnée par la température d'irradiation

et par la fluence neutronique.

3. Effets de la radiolyse du gaz caloporteur et de la corrosion radiolytique du graphite

Après la température et l'irradiation du graphite, le troisième paramètre qui peut avoir une influence sur le comportement du graphite en réacteur est la radiolyse du gaz caloporteur, dans notre cas composé essentiellement de dioxyde de carbone.

La radiolyse concerne l'interaction de particules chargées (électrons, protons, α , β) ou neutres (neutrons) et de rayonnements électromagnétiques (γ) avec la matière. Dans les réacteurs UNGG, la radiolyse du CO_2 du gaz caloporteur est initiée essentiellement par les rayonnements gamma. Celle-ci engendre une usure accélérée du graphite d'empilement par un phénomène appelé corrosion radiolytique. Pour prévenir les problèmes de sûreté causés sur le long terme par la fragilisation de l'empilement, du méthane et du monoxyde de carbone ont été ajoutés à la composition du caloporteur de façon à inhiber la corrosion radiolytique. Or, il s'avère que la radiolyse de ces espèces, en plus d'inhiber la corrosion radiolytique, entraîne la formation de dépôts carbonés. Ceux-ci possèdent un faible coefficient de conductivité thermique et une forte section efficace de capture neutronique, ce qui est particulièrement pénalisant pour le rendement du réacteur. L'ajustement de la composition du gaz caloporteur demande donc, comme nous allons le voir, un compromis entre inhibition de la corrosion radiolytique et formation de dépôts.

Dans cette partie, nous présentons les données de la littérature portant sur la radiolyse en général, la radiolyse des espèces gazeuses présentes dans le caloporteur, la corrosion radiolytique et la formation de dépôts.

a. Généralités sur la radiolyse

Pour l'ensemble des particules et rayonnements ionisants, le phénomène de radiolyse se déroule en trois étapes : physique, physico-chimique et chimique. Lors de l'étape physique, les particules ou les rayonnements ionisants interagissent avec les différentes molécules de la matière, les élevant ainsi à des états ionisés ou excités en un temps compris entre 10^{-18} s et 10^{-17} s. Durant l'étape physico-chimique, des électrons, dits électrons secondaires, sont éjectés en excitant et ionisant d'autres molécules. Dans une gamme de temps de 10^{-17} s à 10^{-15} s, il se produit une cascade électronique. Les molécules ionisées ou excitées sont instables et se dissocient pour former des espèces radicalaires. Au cours de l'étape chimique, les radicaux interagissent entre eux pour former des espèces moléculaires qui apparaissent entre 10^{-15} s et 10^{-6} s. Cette étape peut être divisée en une suite de phénomènes primaires et secondaires. L'étape primaire se caractérise par une chimie hétérogène le long des trajectoires des particules ou rayonnements ionisants. La diffusion des espèces créées, radicalaires et moléculaires, conduit à leur distribution homogène dans tout le système [Bouniol 2004; Pichon 2006; Tribet 2007]. C'est à cette échéance qu'est définie pour chacun d'eux la notion de rendement primaire G . Ce dernier est égal au nombre de molécules ou radicaux formés pour une énergie absorbée de 100 eV. G s'exprime de la manière suivante [Blanchard 1971; Tribet 2007] :

$$G_X = \frac{100 \times N(X)}{E} \quad (1 - 7)$$

Avec : $N(X)$ le nombre d'atomes formés ou transformés et E (en eV) l'énergie totale dissipée par rayonnement dans le système [Blanchard 1971; Tribet 2007].

Les rendements correspondant à la formation des différentes espèces primaires ne sont pas indépendants les uns des autres dans la mesure où ils respectent simultanément le bilan des charges et le bilan de matière par rapport aux éléments de la substance décomposée. Les rendements primaires traduisent la décomposition d'un milieu homogène à une étape très précoce. Par la suite, une chimie homogène débute lors de l'étape secondaire dont les réactions aboutissent à la production de molécules et radicaux secondaires. Le milieu radiolysé contient donc un mélange complexe de produits de réactions [Bouniol 2004].

Par ailleurs, les rendements radiolytiques varient en fonction du TEL (Transfert d'Énergie Linéique) du rayonnement ionisant (Annexe 1). En effet, lorsque le TEL augmente, le dépôt d'énergie le long de la trajectoire de la particule ionisante augmente [Lousot 2006]. Il y a alors formation de grappes de plus en plus proches qui finissent par ne former plus qu'une seule trace cylindrique. Au final, les rendements moléculaires augmentent donc avec le TEL et, par conséquent, les rendements radicalaires diminuent avec le TEL [Wasselin 2000; Pichon 2006; Tribet 2007].

En conclusion, nous avons vu que la radiolyse entraîne la production de produits radicalaires extrêmement réactifs avec leur environnement. Ceci conduit à la formation de nouvelles espèces chimiques et la modification de la concentration de certaines espèces présentes en fonction de la nature et de l'énergie des rayonnements.

Intéressons-nous maintenant aux produits issus de la radiolyse des espèces gazeuses présentes dans le caloporteur des réacteurs UNGG et leurs rendements radiolytiques.

b. Radiolyse du dioxyde de carbone

Le premier composé présent dans le gaz caloporteur dont nous allons étudier la radiolyse est le dioxyde de carbone. Comme nous l'avons vu précédemment, le dioxyde de carbone a été choisi comme caloporteur en raison de son apparente stabilité aux rayonnements ionisants. Cette propriété est connue de longue date [Lind 1925] et elle est due à l'efficacité de contre-réactions permettant la reformation de CO_2 .

Les produits de la radiolyse du CO_2 sont le monoxyde de carbone CO , le dioxygène O_2 et dans une moindre mesure, du carbone pulvérulent et de l'ozone O_3 .

Un premier mécanisme a été proposé :



Les contre-réactions peuvent être d'un type rapide :



Ou plus lent:



P. Harteck et S. Dondes [Harteck 1955] ont étudié la décomposition de CO_2 par irradiation alpha. L'utilisation d'addition de NO_2 ou de N_2O , accepteurs d'oxygène a permis de déterminer la valeur $G(-\text{CO}_2)$ à différentes pressions. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 1 - 8.

	$\text{P}(\text{CO}_2) = 1 \text{ atm.}$	$\text{P}(\text{CO}_2) = 3 \text{ atm.}$	$\text{CO}_2 \text{ liquide}$
G (-CO_2)	0,005	0,5	4 – 5

Tableau 1 - 8 : Rendement radiolytique de consommation du CO_2 .

Ils ont également proposé les équations radiochimiques ainsi que leurs constantes de réactions figurant dans le Tableau 1 - 9 :

	Heat of activation* (lower limit)	Coefficients of rates of reactions (particles per cm ³)	
CO ₂ → (a) CO+O			(2a)
(b) C+O+O			(2b)
CO+C+M=C ₂ O+M	2 kcal	k ₃ =5×10 ⁻³⁶	(3)
C ₂ O+CO+M=C ₃ O ₂ +M	2 kcal	k ₄ =5×10 ⁻³⁶	(4)
O ₂ +O+M=O ₃ +M	0 kcal	k ₅ =5×10 ⁻³⁴	(5)
C ₃ O ₂ +O ₃ =CO ₂ +O ₂ +C ₂ O ^b	3 kcal	k _{6a} =10 ⁻³	(6a)
C ₃ O ₂ +O=CO ₂ +C ₂ O ^b	3 kcal	k _{6b} =10 ⁻¹³	(6b)
CO+O+M=CO ₂ +M	2 kcal	k ₇ =5×10 ⁻³⁶	(7)

Tableau 1 - 9 : Mécanisme de radiolyse du CO₂ [Hartek 1955].

C. Willis et A.W. Boyd [Willis 1976] ont ensuite décrit de façon plus complexe cette radiolyse en formulant les mécanismes « primaires » et « secondaires », présentés dans le Tableau 1 - 10 et le Tableau 1 - 11. C. Willis et A.W. Boyd expliquent que la production de CO et O₂ a lieu suite à la formation de CO₂⁺ (C₂O₄⁺ sous forme de cluster) qui se dissocie lors de sa neutralisation.



L'atome O se dimérise éventuellement pour former O₂.

$$W = 32.9 \text{ eV: } 3.04 \text{ ion pairs/100 eV}^{(18)}$$

Process	Yield (G units) ⁽¹²⁸⁻¹³⁰⁾	Threshold energy (eV) ⁽¹²⁸⁾	Probable energy (eV) ⁽¹²⁸⁾	Energy used (eV/100 eV)
Ionic processes				
CO ₂ → CO ₂ ⁺ (X ³ Π _g) + e ⁻ (d)	0.79	13.77	13.8	14.5
CO ₂ → CO ₂ ⁺ (X ³ Π _g) + e ⁻ (a)	0.26	13.79		
CO ₂ → CO ₂ ⁺ (A ³ Π _u) + e ⁻	0.64	17.31		
CO ₂ → CO ₂ ⁺ (B ³ Σ _g ⁺) + e ⁻	0.46	18.08	18.1	8.3
CO ₂ → CO ₂ ⁺ (C ³ Σ _g ⁺) + e ⁻	0.09	19.38	19.4	1.7
CO ₂ → C ⁺ + 2O + e ⁻	0.07	27.9	28.0	2.0
CO ₂ → CO ⁺ + O(³ P) + e ⁻ }	0.51	20.5	22	11.2
CO ₂ → CO ⁺ + O(¹ D) + e ⁻ }		23.3		
CO ₂ → O ⁺ (⁴ S) + CO + e ⁻ †	0.19	19.2	20	3.8
CO ₂ → O ⁺ (³ D) + CO + e ⁻ †	0.02	22.4	23	0.5
CO ₂ → O ⁺ (³ P) + CO + e ⁻	0.00	24.6	—	—
Total energy for ionization processes/100 eV absorbed:				53.4 eV
Neutral excitation processes				
CO ₂ → CO ₂ [*] [10.5 eV "loss" probably CO(X ³ Π) + O(¹ D)] [Refs. (131) and (132)]	4.34		10.5	45.6
CO ₂ → CO(A ³ Π) + O(¹ D) [Ref. (133)]	0.17		16	2.7
Total energy for neutral excitation processes:				48.3 eV

Tableau 1 - 10 : Rendements du procédé primaire de radiolyse du CO₂ [Willis 1976].

Reaction	Rate constant†
Ion-molecule reactions	
$\text{CO}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2^+$	1.1×10^{-9}
$\text{O}^+(\text{^4S}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{CO}$	1.2×10^{-9}
$\text{C}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CO}^+$	1.9×10^{-9}
$\text{CO}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{CO}_2$	1.0×10^{-10}
$\text{CO}_2^+ + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^+ + \text{CO}_2$	$3.0 \times 10^{-28} \ddagger$
$\text{e}^- + \text{CO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2^- + \text{M}$	$< 6 \times 10^{-36} \ddagger$
$\text{O}_2^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2^- + \text{O}_2$ $\quad \quad \quad \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{O}$ }	Very slow
$\text{O}_2^- + \text{CO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_4^- + \text{O}_2$	$2 \times 10^{-29} \ddagger$
$\text{O}_2^- + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_4^- + \text{CO}_2$	$1.2 \times 10^{-28} \ddagger$
$\text{O}_4^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_4^- + \text{O}_2$	4.3×10^{-10}
$\text{O}_3^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{O}_2$	5.5×10^{-10}
$\text{O}_3^- + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{e}^-$	$< 10^{-13}$
$\text{CO}_3^- + \text{CO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{e}^-$	$< 10^{-13}$
$\text{O}^- + \text{CO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2^- + \text{M}$	Low pressure limit $1.1 \times 10^{-27} \ddagger$ High pressure limit 2.7×10^{-10}
$\text{O}^- + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{e}^-$	7.3×10^{-10}
Neutral reactions	
$\text{O}(\text{^1D}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}(\text{^3P}) + \text{CO}_2$	3×10^{-10}
$\text{O}(\text{^1S}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}(\text{^1D}) + \text{CO}_2$	4×10^{-13}
$\text{O}(\text{^3P}) + \text{O}(\text{^3P}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2$	$8.4 \times 10^{-32} \ddagger$

Tableau 1 - 11 : Constantes de réaction [Willis 1976].

c. Radiolyse du monoxyde de carbone

A la suite de la radiolyse du dioxyde de carbone pur, étudions celle du monoxyde de carbone. Rappelons qu'il a été introduit dans le caloporteur des centrales UNGG pour lutter contre les effets de la corrosion radiolytique.

S.C Lind et D.C Bardwell [Lind 1925] ont étudié la radiolyse du monoxyde de carbone CO en le mélangeant avec du radium (émetteur alpha). Ils constatent la formation de CO_2 et d'un dépôt constitué par du polymère de sous oxyde de carbone $(\text{C}_3\text{O}_2)_n$, brun rouge, et du carbone.

Au lieu du mécanisme communément retenu à l'époque :



Ils proposent alors la réaction suivante:



R.E. Woodley constate des effets similaires sous irradiation gamma à température ambiante. Copestake et al. [Copestake 1964] irradient quant à eux du monoxyde de carbone à 500°C et forment sur les parois des ampoules d'irradiation un dépôt noir assez uniforme. Ils en déduisent que la réaction se fait préférentiellement au contact des parois plutôt qu'en phase gazeuse.

Le rendement radiolytique G (-CO) diminue lorsque la pression croît et serait compris entre 4 et 5,5 à la pression atmosphérique.

C. Willis et A.W. Boyd [Willis 1976] regroupent les différents mécanismes mis en évidence, détaillés dans le Tableau 1 - 12 et décrivent la radiolyse du monoxyde de carbone de façon plus complexe.

$W = 32.2 \text{ eV}: 3.11 \text{ ion pairs}/100 \text{ eV}^{(99)}$				
Process	Yield (G units) ^(97, 98)	Threshold energy (eV) ⁽²¹⁾	Probable energy (eV) ⁽²²⁾	Energy used (eV/100 eV)
Ionic processes				
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}^+(X^1\Sigma^+) + e^-$	(d) 0.81	14.01	14.0	12.2
	(a) 0.06			
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}^+(A^1\Pi) + e^-$	0.87	16.54	17.5	15.2
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}^+(B^1\Sigma_u^+) + e^-$	0.62	19.67	20.1	12.5
$\text{CO} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}(^3P) + e^-$	0.55	20.89	24	13.2
$\text{CO} \rightarrow \text{O}^+ + \text{C}(^3P) + e^-$	0.20	24.77	27	5.4
Total energy for ionization processes/100 eV absorbed:				58.5 eV
Neutral excitation processes				
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}(a^1\Pi)$	0.13		6.3	0.82
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}(A^1\Pi)$	0.33		8.5	2.81
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}^*$	0.33		13.5	4.46
("13.5 eV loss")				
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}[C^1\Sigma^+(n=3)]$	0.13		11.8	1.53
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}[E^1\Pi(n=3)]$	0.10		12.0	1.20
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}[C^1\Sigma^+(n=4)]$	0.08		12.5	1.00
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}[E^1\Pi(n=4)]$	0.05		13.0	0.65
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}[B^1\Sigma^+(n=4)]$	0.05		12.4	0.62
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}[b^1\Sigma^+]$	0.02		10.6	0.21
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}[B^1\Sigma^+(n=3)]$	0.03		11.4	0.34
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}[F^1\Pi(n=3)]$	0.02		12.8	0.26
$\text{CO} \rightarrow \text{CII}$	0.05		30.0	1.50
(1325 Å emission) + O				
Total energy for neutral excitation processes:				15.4 eV
(d) Direct ionization. (a) Autoionization.				

Tableau 1 - 12 : Rendements du procédé primaire de radiolyse du CO [Willis 1976].

d. Radiolyse du méthane

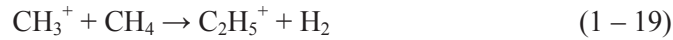
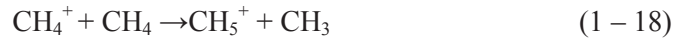
De même que pour le monoxyde de carbone, le méthane a été introduit dans le caloporteur afin d'inhiber la corrosion radiolytique du graphite. Les principaux travaux de la littérature concernant la radiolyse du méthane [Lind 1926; Honig 1946; Lampe 1957] indiquent tous un rendement radiolytique G (-CH₄) compris entre 7 et 7,6. Les principaux produits de la radiolyse du méthane par faisceau d'électrons ou rayonnement γ sont H₂ et, de petites quantités d'hydrocarbures saturés, C₂H₆ et C₃H₈, avec approximativement des rendements G de 6, 2 et 0,3 respectivement. Les réactions de polymérisation permettant la formation d'hydrocarbure C₂ sont les suivantes :



L'atome H peut réagir avec les produits ou avec les gaz parents :



L'ion parent et le fragment d'ion CH_3^+ se croisent dans une réaction ion-molécule :



La neutralisation de ces ions produits et de CH_2^+ génère H_2 , $\text{H}\cdot$ et d'autres radicaux libres qui peuvent engendrer une large variété de réactions radicalaires.

Les hydrocarbures supérieurs à C_3H_8 sont pratiquement non décelables. Mais L. Dollé signale que le bilan matière établi comporte un important déficit en carbone et en déduit la formation de très petites quantités de produits hautement polymérisés et pauvres en hydrogène [Dollé 1958].

Le taux de radiolyse du CH_4 est régi par la température selon la loi d'Arrhenius [Norfolk 1980]. Il existe deux régimes de radiolyse du méthane : à basse et à haute température. A des températures inférieures à 400°C , l'énergie d'activation est inférieure à $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: c'est le premier régime de radiolyse du méthane, le second régime débute à 600°C et son énergie d'activation est de $81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Dyer 1982].

En conclusion, nous avons vu que la radiolyse de composés gazeux pur entraîne la formation de nouvelles espèces avec certains rendements radiolytiques qui diffèrent en fonction des conditions expérimentales. Le tableau suivant récapitule les principaux résultats présentés précédemment.

Molécule radiolysée	Dioxyde de carbone	Monoxyde de carbone	Méthane
Rendement radiolytique de consommation	0,005 (à 1 atm.)	entre 4 et 5,5	entre 7 et 7,6
Espèces produites	CO , O_2 , C et O_3	CO_2 , C_3O_2 et C	H_2 , C_2H_6 et C_3H_8

Tableau 1 - 13 : Synthèse des effets de la radiolyse des gaz du caloporteur.

e. Corrosion radiolytique du graphite par le gaz caloporteur

Dans les parties précédentes, nous avons détaillé le comportement des gaz présents dans le caloporteur sous radiolyse. Voyons à présent les interactions du gaz caloporteur avec le graphite sous radiolyse. En effet, lors de son passage en réacteur, la présence d'agents oxydants dans le caloporteur entraîne la corrosion du graphite. Cette altération des propriétés physiques et structurales s'accompagne d'une perte de masse plus ou moins importante qui dépend de la pression en CO_2 , de la porosité du graphite et du flux gamma, ce dernier étant directement proportionnel au flux neutronique [Standring 1965; 1967].

La perte de masse se définit selon la relation:

$$U = 100 \times \left(1 - \frac{d_i}{d_0}\right) \quad (1 - 20)$$

Avec : U (en %) l'usure du matériau, d_i la densité du graphite irradié et d_0 la densité initiale du graphite.

Le phénomène de corrosion radiolytique du graphite se déroule selon les réactions globales suivantes :





Ces réactions sont induites par les rayonnements gamma qui agissent sur le CO_2 présent dans les pores du matériau. L'oxygène radicalaire est formé par radiolyse du CO_2 (équation 1-21). Puis il réagit avec le carbone du graphite produisant ainsi du CO. Ainsi, il y a moins de 1% de CO dans le caloporteur neuf, alors que ce pourcentage peut atteindre 3% dans le caloporteur du réacteur en fonctionnement [EDF 1967]. De plus, la réaction globale est favorisée par l'augmentation de la température. Par exemple à 375°C, le taux de cette réaction est augmenté d'environ 10% comparativement à celui obtenu à température ambiante [Wickham 1977].

Dans la suite, nous discuterons du rôle de la porosité du graphite sur la corrosion radiolytique et expliquerons les effets inhibiteurs du monoxyde de carbone et du méthane.

i. Rôle de la porosité

L'importance de la réaction de corrosion radiolytique du graphite est fortement dépendante de la taille des pores du matériau. Si les pores sont de petite taille alors les espèces radicalaires présentes au sein de ces pores atteignent la surface du graphite avant d'avoir eu le temps de se recombiner [Blanchard 1971]. En effet, les espèces oxydantes ont une durée de vie inférieure à 10^{-7} s, ce qui ne leur permet de parcourir que quelques micromètres depuis leur point de production [Wood 1980]. Dans les petits pores, l'ensemble des espèces réactives atteignent donc la surface des pores, la corrosion radiolytique s'en trouve favorisée [Blanchard 1971]. Cela entraîne une augmentation exponentielle de la taille des pores avec le temps et la distribution de la porosité au sein du graphite est modifiée [Standring 1965; Wickham 1977; Faircloth 1980].

Dans les macropores, la grande majorité des espèces radicalaires interagissent entre elles, formant ainsi des molécules stables, avant d'atteindre la surface des pores de la matrice graphite. Dans ce type de porosité, les effets de la corrosion radiolytique sont donc peu importants.

ii. Inhibition de la corrosion radiolytique par le monoxyde de carbone

Le CO agit comme un inhibiteur de deux réactions qui appartiennent à la chaîne de réaction de radiolyse du CO_2 [Wickham 1977; Faircloth 1980] :



Le rendement G (-C) de la réaction de corrosion radiolytique du graphite est voisin de $2,5 \text{ mol.eV}^{-1}$ pour des teneurs de CO inférieures ou égales à 100 ppm et il atteint $0,8 \text{ mol.eV}^{-1}$ quand la concentration de CO est de 1% dans le gaz caloporteur [Blanchard 1971]. On constate donc que la présence de monoxyde de carbone dans le caloporteur à une concentration supérieure ou égale à 1 % permet de diminuer efficacement la corrosion radiolytique du graphite.

iii. Inhibition de la corrosion radiolytique du graphite par le méthane

Pour un mélange gazeux contenant 1% de CO et à une température donnée, la vitesse de corrosion du graphite diminue lorsque la concentration en CH_4 augmente. Cette diminution est importante jusqu'à 700 vpm de méthane et devient négligeable au-delà (Figure 1 - 27) [Blanchard 1971; Dyer 1982].

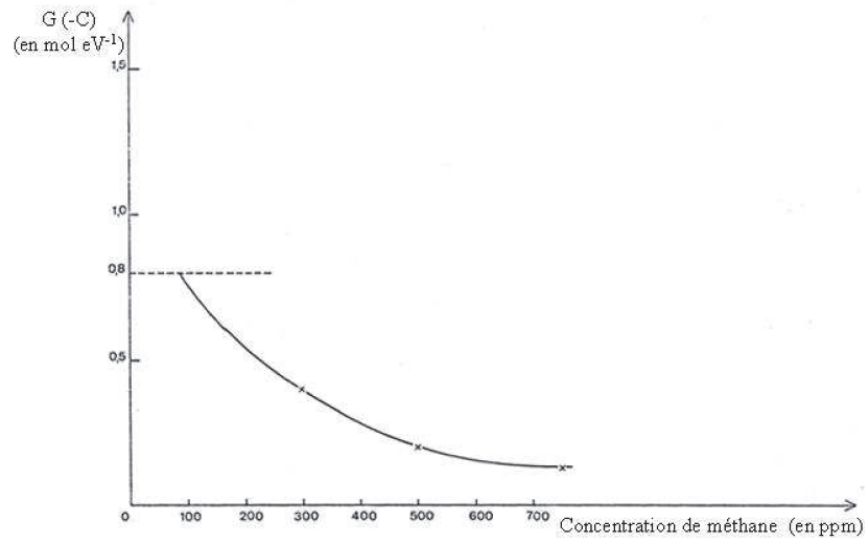
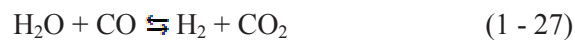
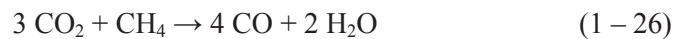
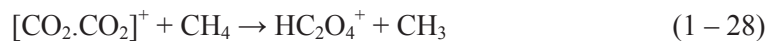


Figure 1 - 27 : $G(-C)$ en fonction de la concentration en méthane à 350 °C [Blanchard 1971].

La réaction d'inhibition de la corrosion du graphite peut se dérouler selon deux schémas réactionnels différents. Le premier schéma réactionnel est basé sur la réaction entre CO_2 et CH_4 [Dyer 1982; Gauthron 1986] :



Le deuxième schéma réactionnel est basé sur la réaction entre un cluster cationique produit de la radiolyse de CO_2 et CH_4 [Wickham 1977]. Il est constitué de trois étapes :



Le méthane inhibe la corrosion du graphite selon deux voies principales: blocage de l'entrée des sites actifs du graphite aux espèces réactives ou formation d'une couche protectrice s'oxydant à la place du graphite au contact des espèces réactives [Wickham 1977].

Dans le cas où l'inhibition de la réaction de corrosion du graphite se fait selon le premier schéma réactionnel, la capacité d'inhibition du CH_4 est d'autant plus importante que le pourcentage de CO dans le mélange gazeux est faible. La Figure 1 - 28 illustre ce phénomène. La réaction se produit alors de façon limitée [Dyer 1982].

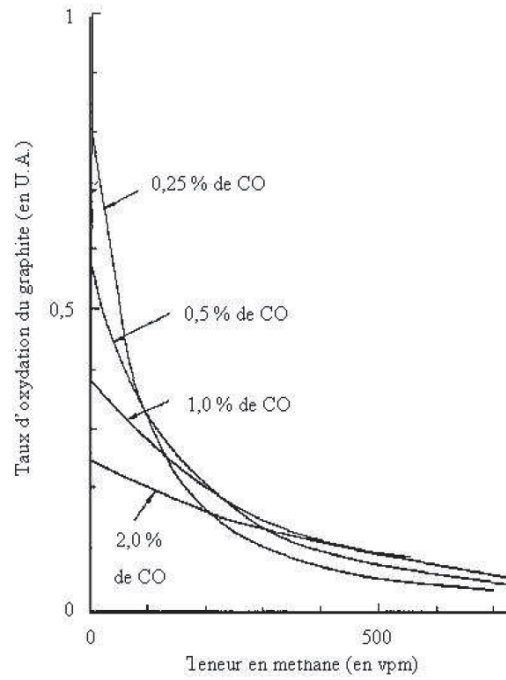


Figure 1 - 28 : Taux d'oxydation du graphite en fonction de la teneur en méthane pour différents pourcentages de monoxyde de carbone [Blanchard 2000; Blanchard 2000].

Le rôle du méthane en tant qu'inhibiteur de la corrosion radiolytique du graphite varie avec la température, comme le montre la Figure 1 - 29.

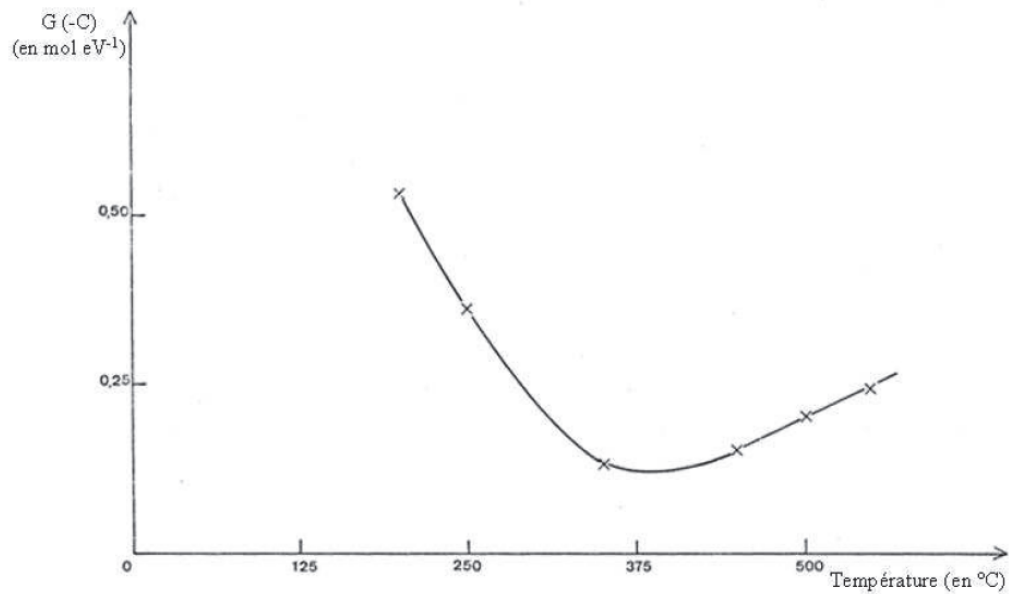


Figure 1 - 29 : Consommation de carbone $G(-C)$ en fonction de la température en présence de 700 vpm de méthane [Blanchard 1971].

En effet, pour une teneur de 700 vpm de CH_4 dans le caloporteur, le rendement de la réaction de corrosion radiolytique varie avec la température. Entre 200 et 350°C, la consommation de carbone $G(-\text{C})$ décroît passant de 0,50 à 0,13 mol eV^{-1} . Elle se stabilise à un minimum de $G(-\text{C}) = 0,13 \text{ mol.eV}^{-1}$ dans une gamme de température comprise entre 350 et 450°C. Puis la valeur de $G(-\text{C})$ augmente jusqu'à atteindre 0,30 mol eV^{-1} pour une température d'environ 550°C [Blanchard 1971].

En conclusion, le rôle inhibiteur du méthane sur la corrosion radiolytique du graphite est maximal pour une teneur en méthane supérieure ou égale à 700 vpm et une température du caloporteur égale à 375 °C.

Le choix des concentrations en méthane et monoxyde de carbone dans le caloporteur n'est pas seulement dicté par leurs effets sur l'inhibition de la corrosion radiolytique. Il est également nécessaire de prendre en compte les phénomènes de formation de dépôts que nous allons maintenant aborder.

f. Formation des dépôts

Lors d'expériences en laboratoire sur les effets de la corrosion radiolytique du graphite nucléaire, certaines équipes ont mis en évidence des augmentations de la masse de leur échantillon causées par la formation de dépôts [Lang 1968]. En parallèle, les équipes d'exploitation des réacteurs nucléaires français et anglais des parcs UNGG et MAGNOX ont également constaté la présence de films carbonés sur certains supports métalliques et sur le graphite au cours du fonctionnement de la centrale.

Deux inconvénients majeurs sont liés à la formation des dépôts : une diminution des échanges de chaleur et une augmentation importante de la capture des neutrons. Les dépôts carbonés se fixent à l'intérieur des pores du graphite mais également sur la gaine du combustible limitant ainsi les échanges thermiques entre le combustible et le caloporteur. Cette diminution des échanges de chaleur induit une baisse du rendement de la centrale nucléaire et peut, à terme, conduire à une augmentation de température des gaines des éléments combustibles [Brisbois 1967; Yvars 1973; Wood 1980; Dyer 1982].

Comme le présente la Figure 1 - 30, la structure des dépôts formés sur un métal dans un environnement hydrocarboné dépend de la température [Baker 1980].

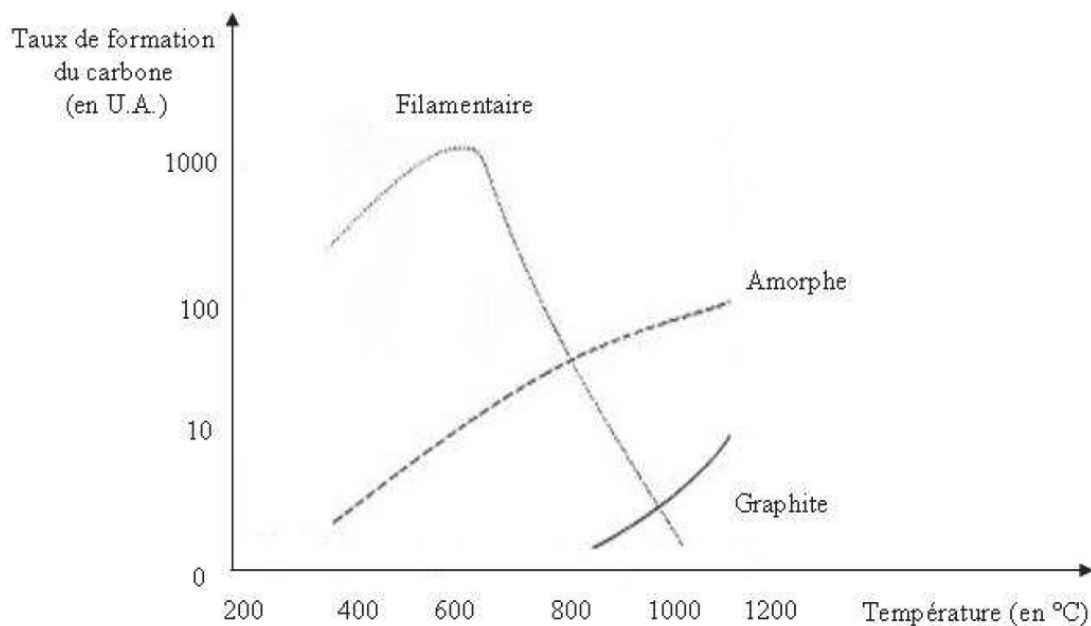


Figure 1 - 30 : Structures des dépôts formés sur un métal en fonction de la température [Baker 1980].

De nombreuses observations des métaux constitutifs des centrales UNGG en fonctionnement conduisent à la mise en évidence de dépôts filamenteux. En effet, les surfaces métalliques, dans les réacteurs UNGG, sont à des températures comprises entre 200 et 700°C ce qui correspond à la gamme de température dans laquelle la structure prépondérante des dépôts est filamenteuse (Figure 1 - 30) [Baker 1980].

Les dépôts formés sur le graphite nucléaire peuvent être de deux types : les carboxydés et les carboxyhydrogénés.

i. Dépôts carboxydés

La formation des dépôts carboxydés a pour origine la radiolyse du CO qui forme un sous oxyde de carbone C_3O_2 et du CO_2 . Le C_3O_2 se polymérise et se dépose sur les parties froides du réacteur formant ainsi des dépôts carboxydés de couleur rouille, contenant également du carbone pulvérulent [Campion 1980; Faircloth 1980; Norfolk 1980; Wood 1980; Dyer 1982]. Ils forment un corps amorphe proche de la structure des noirs de carbone obtenus par craquage d'hydrocarbures. Ces dépôts possèdent une texture poreuse à grande surface spécifique (de 100 à 200 $m^2.g^{-1}$). De plus, leur conductibilité thermique est très faible [Yvars 1973]. Enfin leur formation est inhibée par H_2 [Lejeune 1974-1975].

ii. Dépôts carboxyhydrogénés

Les dépôts carboxyhydrogénés, noirs sous forme de nids d'abeille, observés sur les parties chaudes des empilements, sont initiés par la radiolyse du CO_2 . Les espèces oxydantes créées attaquent le méthane pour produire des hydrocarbures insaturés tels que C_2H_4 , C_2H_3 et C_2H_2 qui sont les précurseurs de ce genre de dépôt [Norfolk 1980].

La vitesse de formation des dépôts carboxyhydrogénés croît avec la température, augmente linéairement en fonction de la concentration de CH_4 et est en général proportionnelle à la racine carrée de la puissance transmise par le rayonnement gamma. A titre indicatif pour une température de 380°C, une pression de 52 bars, une concentration d'environ 730 vpm de CH_4 et sous une puissance d'irradiation gamma d'environ 7.5 $W.g^{-1}$ dans le réacteur BR2 (situé en Belgique), il se forme 8 à 12 ppm de dépôts carboxyhydrogénés par heure [Blanchard 1969].

De plus, un pourcentage élevé de CO tend à augmenter la formation de dépôts carboxyhydrogénés. Par exemple, dans une boucle d'irradiation, pour un pourcentage de CO inférieur à 1 % dans le caloporteur, des températures comprises entre 460 et 670°C et en présence de 1000 vpm de CH_4 , la formation des dépôts ne débute qu'au terme de 20 à 30 jours d'expérience.

Pour un pourcentage de CO dans le caloporteur compris entre 1 et 2%, la formation de dépôts intervient plus rapidement [Norfolk 1980].

La vitesse d'absorption du H_2 sur ceux-ci croît en fonction de la concentration en CH_4 et de l'augmentation de la température mais celle-ci n'est pas influencée par l'intensité du flux gamma. Il faut noter que moins de 5% du méthane détruit participe à la production de dépôts carboxyhydrogénés [Faircloth 1980]. Les dépôts carboxyhydrogénés contiennent une quantité de H_2 de l'ordre de 1% ce qui a pour conséquence d'accroître fortement la section de capture neutronique du modérateur. Il perd donc sa capacité à ralentir les neutrons sans trop les capturer [Blanchard 1971].

La formation des dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés sur les surfaces carbonées est catalysée par les métaux de transition, le fer, le nickel, le cobalt, l'aluminium, le chrome et inhibée par la silice, le carbure de silicium, le cuivre, l'or, l'acier [Baird 1980; Faircloth 1980].

La formation des dépôts carboxydés à partir de CO est un phénomène mineur par rapport à celle des dépôts carboxyhydrogénés à partir de CH_4 [Norfolk 1980].

g. Caractérisation des dépôts et oxydation

A notre connaissance, seuls les travaux de M. Yvars et son équipe ont permis de produire suffisamment de dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés pour pouvoir étudier leur composition chimique. L'expérience d'irradiation nommée E2 au sein du réacteur expérimental Osiris a consisté à irradier une chemise en graphite, chauffée à environ 300°C, par des rayonnements γ avec une puissance déposée de 2 à 3 W.g⁻¹, au contact de CO₂ à une pression de 40 bars [Yvars 1973]. Ces conditions expérimentales sont semblables à celles du réacteur BU1.

Les dépôts carbonés se sont formés dans deux régions du dispositif :

- dans la partie supérieure la plus froide, le dépôt se présente sous forme de « nid d'abeille » d'aspect noir.
- dans la partie inférieure la plus chaude ; le dépôt paraît plus compact et présente une légère coloration rouille due à la présence de C₃O₂.

M. Yvars note que la texture de ces dépôts s'apparente à celle des noirs de carbone obtenus par craquage d'hydrocarbures. Les densités pycnométriques des dépôts sont égales à 1,58 – 1,60. Les surfaces spécifiques sont élevées : 102 et 260 m².g⁻¹. A titre comparatif, la surface spécifique du graphite de l'empilement de Bugey 1 est de 0,2 m².g⁻¹.

Les dépôts sont majoritairement composés de carbone et présentent les caractéristiques chimiques suivantes :

- teneur en cendres de l'ordre de 3,0 %.
- teneur en nickel de l'ordre de 1,4 %.
- teneur en fer de 7 ppm.
- teneur en chlore de 71 ppm.

La teneur importante en nickel et la localisation des dépôts sur des pièces en alliage de nickel semblent indiquer qu'il intervient comme catalyseur dans les réactions entre CO₂ et CO. De plus, la teneur élevée en chlore semble indiquer que celui-ci est piégé par les dépôts carbonés [Yvars 1973].

M. Yvars et son équipe ont ensuite oxydé thermiquement ces dépôts [Yvars 1973].

Dans le cas des dépôts carboxydés, l'oxydation thermique par du CO₂ et 230 vpm d'O₂ à la pression de 1 bar est importante. En effet, à 300 °C l'usure des dépôts est de 50% et à 500°C, elle atteint 80 %. L'oxydation thermique des dépôts suit la loi d'Arrhenius.

En extrapolant les résultats obtenus selon cette loi, l'usure devrait donc être totale à 600 °C. De plus, cette réaction chimique produit du CO et, à partir de 500 °C, il est possible de détecter du H₂ et du CH₄. La vitesse d'oxydation thermique des dépôts carboxyhydrogénés est proportionnelle à leur surface développée et est très différente de la vitesse d'oxydation thermique du graphite [Blanchard 1971].

Ces données ont conduit à la mise en œuvre d'injection d'O₂ dans la centrale nucléaire de CHA2 afin de supprimer les dépôts formés lors du fonctionnement du réacteur. Cette intervention a permis d'oxyder totalement les dépôts carboxydés. Quant aux dépôts carboxyhydrogénés, ils sont toujours présents mais dans des proportions moindres [Lejeune 1974-1975].

En effet, dans le cas des dépôts carboxyhydrogénés, la corrosion radiolytique par CO₂ n'est jamais totale, mais elle devient significative à partir de 600°C. La vitesse de corrosion radiolytique de ces dépôts est proportionnelle à leur porosité et est assez semblable à celle du graphite [Blanchard 1971]. De plus, la quantité de dépôts consommés croît linéairement avec la quantité de dépôts présents à l'origine jusqu'à atteindre un palier. Pour une température donnée, les dépôts carboxyhydrogénés sont plus difficilement éliminés lorsque leurs températures de formation sont plus élevées.

En conclusion, nous avons vu que la radiolyse du caloporteur avait deux conséquences importantes pour le graphite. La première induit sa corrosion radiolytique qui a été limitée par l'ajout de monoxyde de carbone et de méthane dans le caloporteur. La deuxième, induite par ce rajout, est de former des dépôts carbonés à la surface du graphite.

IV. Etat de l'art sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire

Nous avons vu précédemment que le chlore 36 était l'un des radionucléides présents dans les déchets graphités dont il faut tenir compte pour les études d'impact sur l'environnement d'un site de stockage. Dans cette partie, nous détaillons les connaissances sur la localisation du chlore dans le graphite nucléaire, sa spéciation et le comportement du chlore en température et lors de la lixiviation.

1. Localisation du chlore dans le graphite nucléaire

La caractérisation d'échantillons de graphite nucléaire vierges et de graphite nucléaire irradiés a été réalisée, respectivement par l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon au cours de la thèse de C-E. Vaudey [Vaudey 2010] et par le CEA LARC [Comte 2013], par Spectroscopie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS).

Les données expérimentales obtenues par C-E. Vaudey [Vaudey 2010] sur la localisation du chlore constitutif dans les graphites vierges de SLA2 et G2 montrent que le chlore est présent de manière hétérogène à l'échelle microscopique dans tout le graphite nucléaire, comme le montre la Figure 1 - 31.

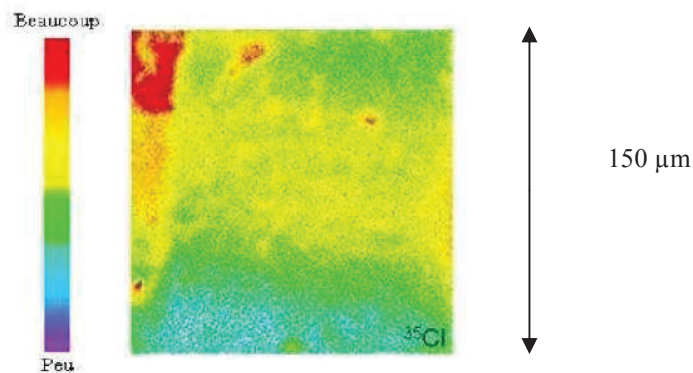


Figure 1 - 31 : Cartographie SIMS du ^{35}Cl constitutif pour un échantillon de graphite nucléaire vierge [Vaudey 2010].

Par ailleurs, les analyses réalisées sur des graphites irradiés de G2 et SLA2 au LARC du CEA Cadarache [Comte 2013] ont montré que du ^{35}Cl était présent en profondeur, soit de manière diffuse, soit sous forme de « précipités » d'une taille inférieure au micromètre comme le montre la Figure 1 - 32.

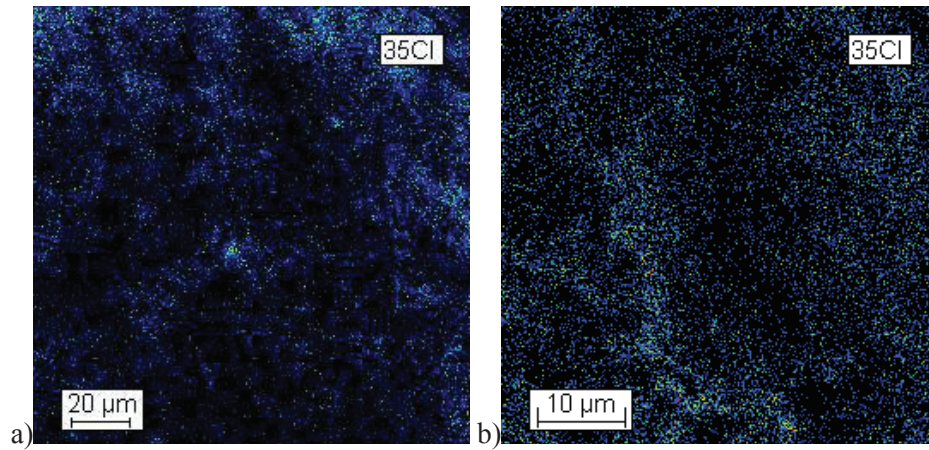


Figure 1 - 32 : Cartographie SIMS du ^{35}Cl constitutif pour des échantillons de graphite nucléaire irradiés de SLA2 (a) et de G2 (b) [Comte 2013].

Le chlore constitutif des graphite nucléaire vierges et irradiés apparaît donc dans les cartographies SIMS sous forme d'amas dont la taille varie de moins d'un micromètre jusqu'à une dizaine de micromètres répartis de façon apparemment aléatoire dans le matériau. Par ailleurs, les cartographies 3D (en fonction de la profondeur abrasée), dont un exemple réalisé par le CEA LARC sur un échantillon de graphite irradié SLA2 est présenté Figure 1 - 33 [Comte 2013], fait apparaître la présence de quantités plus importantes de chlore en surface, vraisemblablement liée à une pollution atmosphérique. Ceci a également été observé par C-E. Vaudey [Vaudey 2010].

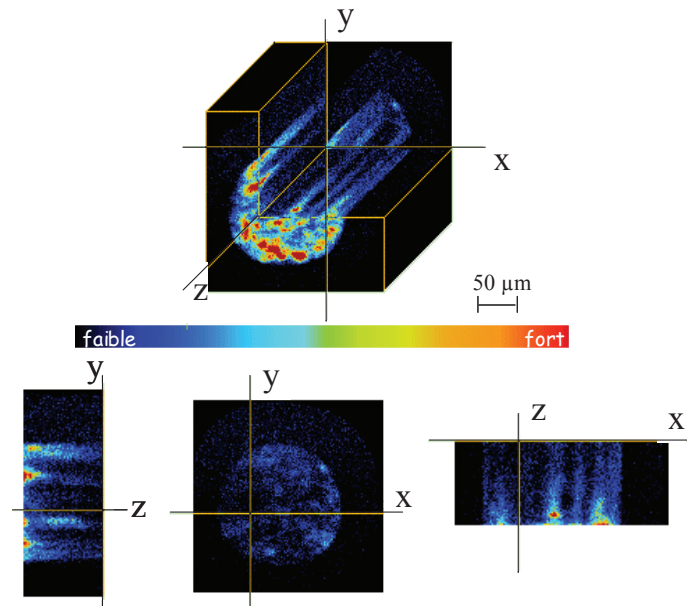


Figure 1 - 33 : Cartographie 3D de la répartition de chlore 35 dans un échantillon de graphite irradié SLA2 [Comte 2013].

Dans l'ensemble, la localisation du chlore constitutif dans le graphite nucléaire est hétérogène. En conséquence, les teneurs en chlore 36 dans les graphites irradiés sont très variables à l'échelle du centimètre [Petit 2011]. Ceci n'a pas pu être confirmé par cartographie SIMS en raison de concentrations en ^{36}Cl dans les graphites irradiés trop faibles ($[^{36}\text{Cl}] = 180 \text{ Bq/g} \equiv 1,5 \times 10^{-7} \text{ g/g}$).

2. Spéciation du chlore dans le graphite nucléaire

Deux approches complémentaires ont été mises en œuvre pour étudier la spéciation du chlore dans les graphites. Une première approche repose sur l'analyse par spectroscopie de photoélectrons (XPS) d'échantillons de graphite nucléaire vierge. La profondeur sondée est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

La seconde approche repose sur la caractérisation d'échantillons de graphite vierge par spectroscopie d'absorption X (SAX) sur la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL à Saclay [Vaudey 2011]. Cette technique permet de déterminer l'environnement chimique (énergie de liaison, présence de ligands) des éléments. Les mesures sur le chlore ont été réalisées au seuil K du chlore à 2820 eV. A ce niveau d'énergie la profondeur de pénétration du faisceau X est d'environ 50 μm ce qui garantit une caractérisation du chlore présent dans la masse du graphite.

L'ensemble des résultats obtenus par les deux techniques mettent en évidence que le chlore est quasiment uniquement sous forme organique dans le graphite, lié sous forme d'une liaison covalente à des chaînes de carbone ou des cycles aromatiques de la matrice graphitique. Une faible fraction de chlore est présente sous forme d'oxychlorures, tapissant les parois des pores du graphite [Vaudey 2010]. Ceci est représenté schématiquement sur la Figure 1 - 34 .

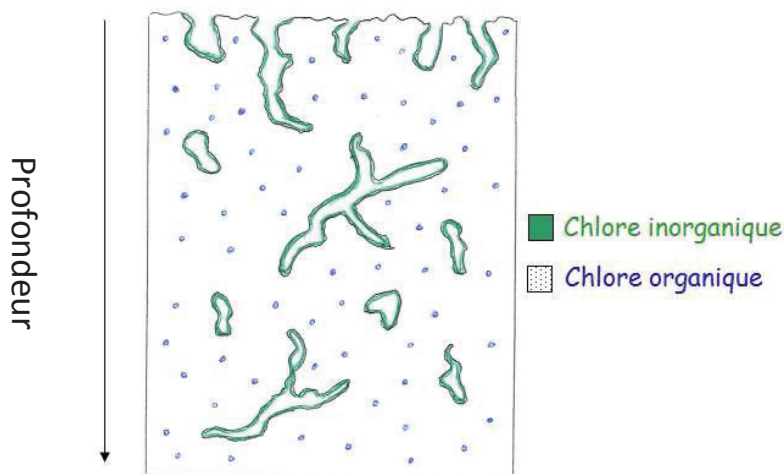


Figure 1 - 34 : Représentation schématique de la localisation et de la spéciation du chlore constitutif dans un graphite nucléaire vierge [Vaudey 2010].

3. Comportement du chlore dans le graphite nucléaire en température

Les études réalisées par C-E. Vaudey [Vaudey 2010] par XPS et SAX sur l'influence de la température sur le chlore constitutif présent dans les graphites nucléaires montrent que le chlore « inorganique » et une partie du chlore « organique » sont relâchés dès 200 °C. A l'issue d'un recuit thermique, la spéciation du chlore est donc essentiellement organique. En effet, les oxychlorures tapissant les parois des pores sont plus labiles thermiquement et sont de ce fait relâchés préférentiellement.

Au cours de sa thèse, C-E. Vaudey a montré en étudiant l'évolution de profils de ^{37}Cl implanté dans des échantillons de graphite nucléaire vierge, permettant de simuler la présence de ^{36}Cl éjecté de son site structural par recul, que leur recuit induisait le relâchement du chlore implanté dès 200°C. L'ensemble de cette étude, réalisée dans une gamme de température comprise entre 200 °C et 1000 °C et une gamme de temps inférieur ou égal à 12 h, montre que le chlore implanté est relâché en deux étapes caractérisées par deux cinétiques distinctes:

- une étape rapide correspondant au relâchement du chlore le plus labile thermiquement, notamment les oxychlorures, et le chlore organique accessible situé près des porosités ouvertes.
- une étape plus lente correspondant au relâchement du chlore organique moins accessible.

Le relâchement de l'étape rapide est quasi athermique dans la mesure où les valeurs des énergies d'activation calculées sont très faibles comprises entre 0,1 et 0,5 eV pour l'ensemble des graphites nucléaires étudiés (chemise et empilement de SLA2, réflecteur de G2). Les différences d'énergies d'activation entre les graphites semblent être liées à la nature même des graphites et donc aux matières premières (coke de pétrole, brai) utilisées lors de la synthèse.

A 500 °C, température maximale du graphite en réacteur, et pour une durée de recuit courte (4 h), l'appauvrissement en ^{37}Cl implanté est d'environ 20 % [Vaudey 2010]. Pour une même durée de recuit et à des températures plus élevées (800 °C et 1000 °C), la perte en chlore implanté atteint un plateau à environ 30 %. Cette valeur de relâchement reste constante pour des durées de recuit plus longues (8 h et 12 h).

Ces résultats confirment ceux obtenus par A.M. Clayton et al. en Angleterre sur des graphites irradiés des réacteurs AGR [Clayton 1997]. Ces auteurs ont montré que pour ces échantillons recuits à 500 °C pendant 4 h et 11 h, la perte en chlore, mesurée par activation neutronique, est de l'ordre de 40 %. Après 27 h de recuit à 500 °C, la perte en chlore est égale à 50 %.

Il est à noter que le relâchement du chlore en température (chlore constitutif et chlore implanté) ne permet pas à lui seul d'expliquer les calculs d'inventaire réalisés au CIDEN. En effet, les calculs d'EDF font apparaître un écart entre la concentration en chlore constitutif explicatif du ^{36}Cl et qui est de l'ordre du ppb (10^{-9}g/g) et les teneurs en chlore mesurées dans les graphites vierges de l'ordre du ppm (10^{-6}g/g) [Petit 2011]. La teneur en chlore explicative représente donc environ 1 / 100^{ème} de la teneur initiale en chlore mesurée dans les graphites d'origine [Poncet 2013]. Ceci indique que, lors du fonctionnement des réacteurs UNGG, une grande partie du chlore présent dans les graphites a été relâchée.

4. Comportement du chlore dans le graphite nucléaire lors de la lixiviation

Les travaux réalisés au LARC du CEA Cadarache ont montré que la lixiviation du chlore 36 se décompose en deux phases :

- Une première phase pendant laquelle l'essentiel du chlore 36 lixiviable est relâché dans l'eau en contact très rapidement.
- Une seconde phase beaucoup plus lente pendant laquelle la quantité de chlore 36 extraite du graphite n'évolue quasiment plus et tend à se stabiliser.

Les deux graphites irradiés G2 et SLA2 suivent ce comportement. Ceci démontre l'existence de deux localisations ou formes chimiques du ^{36}Cl , l'une labile et l'autre non [Comte 2013].

Dans le cas de G2, la cinétique et le taux de lixiviation sont respectivement plus rapides et plus élevés que dans le cas du graphite SLA2. Les taux de lixiviation atteints exprimés en terme de fraction d'activité lixiviée sont très variables entre 60 % et 90 % de l'activité initiale en chlore 36 dans les échantillons de G2 et entre 4 % et 60 % de l'activité initiale des échantillons de SLA2. La variabilité des taux de lixiviation semble être gouvernée par la température du graphite en réacteur. En effet, il a été montré que plus la température du graphite en réacteur est élevée, plus le taux de lixiviation du chlore 36 est faible. Ceci a été mis en évidence

pour les réacteurs UNGG, G2, SLA2 et Bugey1 [Comte 2013] et est représenté sur la Figure 1 - 35 dans le cas du réacteur G2.

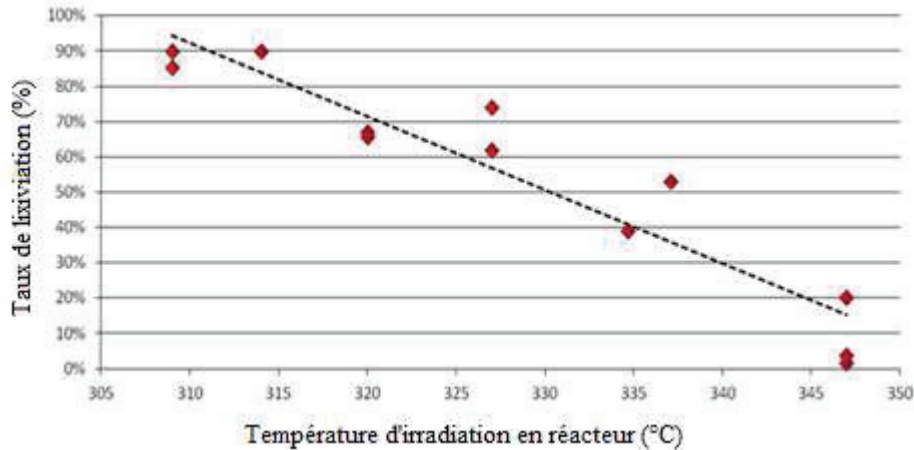


Figure 1 - 35 : Taux de lixiviation du ^{36}Cl en fonction de la température du graphite au cours du fonctionnement en réacteur pour des échantillons de graphite irradiés issus du réacteur G2 [Comte 2013].

V. Positionnement de notre étude

En France, dans le contexte actuel de mise en œuvre de solutions de stockage pour les déchets graphités, il est nécessaire pour les producteurs de déchets (EDF et CEA) et pour l'établissement français responsable de leur gestion (Andra) de répondre aux questions soulevées par la Commission Nationale d'Evaluation (CNE) concernant l'inventaire radiologique des déchets graphités. Comme nous l'avons vu précédemment, l'inventaire radiologique des graphites irradiés EDF a d'ores et déjà été affiné suite aux travaux réalisés au Centre d'Ingénierie de Déconstruction et Environnement (CIDEN). Cependant, la lixiviation du graphite par l'eau de démantèlement est susceptible de faire évoluer cet inventaire. Par ailleurs, la resaturation en eau du site de stockage peut conduire à l'apparition de pics de doses à l'exutoire. De ce fait, il est important de savoir si les radionucléides sont situés dans des zones accessibles à l'eau et s'ils sont sous une forme chimique soluble, de ce fait libérable lors du contact avec l'eau de démantèlement ou l'eau du site de stockage. Pour cela, il est nécessaire de connaître la localisation et la spéciation des radionucléides dans le graphite irradié.

Concernant le comportement du ^{36}Cl dans les graphites irradiés, de nombreux éléments de réponse ont été fournis ces dernières années notamment suite aux études de lixiviation menées au CEA Cadarache et également à la thèse de C-E. Vaudey réalisée à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL). Afin de compléter ces données et de faciliter leur exploitation, il est important de poursuivre ces études et de préciser la localisation et la forme chimique du chlore dans les graphites en fin d'exploitation du réacteur.

L'objectif de notre étude est donc de retracer le comportement du chlore en réacteur. En ce qui concerne notre démarche générale, nous nous sommes intéressés aux effets des trois facteurs principaux qui sont susceptibles d'influencer le comportement du chlore lors du passage du graphite en réacteur. Ces facteurs sont la température du graphite lors du fonctionnement, l'irradiation du graphite et les phénomènes de radiolyse du gaz caloporteur à l'interface gaz/graphite. Afin d'étudier les effets de chacun d'entre eux, nous avons choisi de les découpler. Le premier axe de notre étude porte donc sur les effets de la température sur le comportement du chlore. Le deuxième est dédié à l'étude des effets de l'irradiation sur la distribution et la spéciation du chlore. Le troisième a pour but l'étude des effets de l'interaction du gaz caloporteur radiolysé avec le graphite et ses conséquences sur la migration du chlore. Notre attention s'est également portée sur la problématique des dépôts carbonés, susceptibles de piéger des radionucléides tel que le ^{14}C , le ^3H et le ^{36}Cl et d'être plus aisément lixiviés que le graphite. Nous avons entrepris de synthétiser par radiolyse de composés gazeux des analogues afin d'étudier leurs propriétés.

Dans ce contexte, ce manuscrit de thèse a été construit de la manière suivante. Dans une première partie intitulée « Comportement thermique du chlore dans le graphite nucléaire », nous décrirons les effets seuls de la température entre 200 °C et 1600 °C. Puis, dans la deuxième partie de ce manuscrit dont le titre est « Comportement du chlore dans le graphite nucléaire sous irradiation », nous présenterons les résultats obtenus après irradiation du graphite sous vide avec différents faisceaux d'ions. Ensuite, les résultats concernant l'interaction du gaz caloporteur radiolysé avec le graphite et ses conséquences sur la migration du chlore seront exposés dans un quatrième chapitre nommé « Effets de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire ». Enfin, la dernière partie de ce travail portant l'appellation « Etude des dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés » concernera les résultats liés à la synthèse, la caractérisation et la mise en évidence des propriétés de dissolution des dépôts carbonés.

Chapitre 2 : Comportement thermique du chlore dans le graphite nucléaire

L'étude du comportement thermique du chlore dans le graphite nucléaire a constitué une partie importante de la thèse de C-E. Vaudey [Vaudey 2010]. Son étude a apporté de nombreux enseignements sur le rôle de la température sur la mobilité du chlore en condition réacteur. Ses résultats ont également permis d'expliquer en partie les différences entre la teneur en chlore explicative calculée dans l'inventaire radiologique des déchets graphités du CIDEN (EDF) et la teneur initiale mesurée dans les graphites d'origine [Petit 2011] (chapitre 1.IV.3). Cependant, certaines questions persistent concernant la cinétique de la seconde étape de relâchement du chlore implanté dans le graphite nucléaire (chapitre 1.IV.3), les effets de la température au-dessus de 1000 °C, notamment lors d'un éventuel traitement des déchets graphités [Laurent 2010] envisagé dans l'un des scénarii de gestion [Petit 2013], et l'influence sur le relâchement de la structure du graphite et de la concentration en chlore.

Dans un premier temps, nous présenterons le protocole expérimental mis en place pour cette étude. Dans un second temps, nous décrirons les résultats obtenus lors de l'étude du comportement thermique du chlore sur le long terme, c'est-à-dire lors de la seconde étape de relâchement mise en évidence par C-E. Vaudey lors de sa thèse, aux températures de fonctionnement des réacteurs UNGG (entre 200 °C et 600 °C). Dans un troisième temps, nous explorerons le comportement thermique du chlore lors d'un traitement thermique de décontamination dans une gamme de températures supérieures à celle de fonctionnement des réacteurs UNGG (entre 900 °C et 1600 °C). Enfin, nous étudierons l'influence de la structure du graphite et de la concentration du chlore sur son comportement thermique. Les résultats présentés traiteront principalement de l'évolution des profils en concentration du chlore implanté, l'évolution de la surface des échantillons et celle de leur microstructure au cours des différents traitements thermiques.

I. Protocole expérimental

Le protocole expérimental de cette étude est présenté sur la Figure 2 - 1. Par la suite, chaque étape du protocole expérimental sera détaillée.

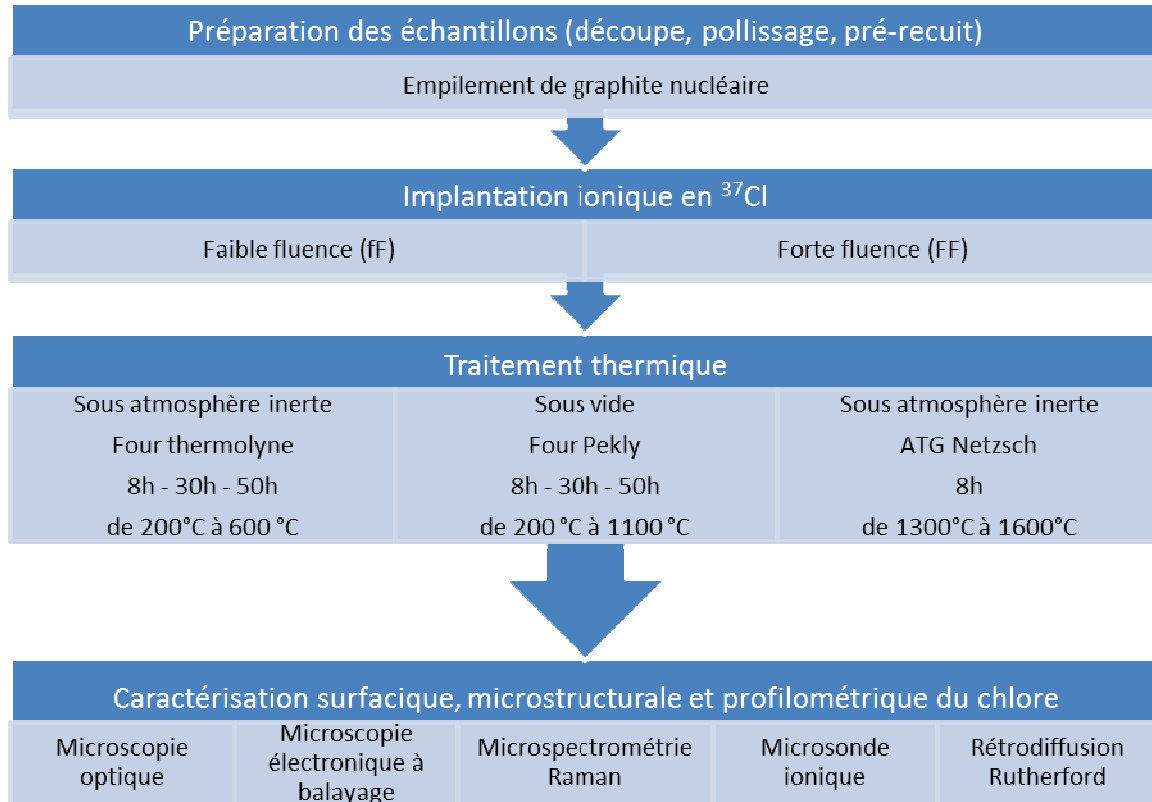


Figure 2 - 1 : Schéma du protocole expérimental pour l'étude du comportement thermique du chlore.

1. Préparation des échantillons

a. Nature du graphite nucléaire utilisé

Les échantillons utilisés pour cette étude proviennent de l'empilement du réacteur de Saint-Laurent A2. Il s'agit d'un graphite vierge polycristallin (ϕ_{grain} compris entre 1,6 et 0,8 mm), de masse volumique $1,68 \text{ g.cm}^{-3}$ (1 seule imprégnation), fabriqué à partir de coke Lima [Vaudey 2010].

Au cours de sa thèse, C-E. Vaudey a montré que l'orientation préférentielle des grains dans le graphite avait une influence sur la mobilité du chlore, ceci en raison d'une porosité plus accessible dans le cas d'un échantillon d'orientation XY par rapport à un échantillon d'orientation Z [Vaudey 2010].

L'orientation des échantillons correspond à la direction selon laquelle le bloc de graphite a été carotté : XY perpendiculaire à l'axe de filage, Z parallèle à l'axe de filage. La Figure 2 - 2, extraite du mémoire de thèse de C-E. Vaudey, illustre ces différences d'accessibilité en fonction de l'orientation des grains.

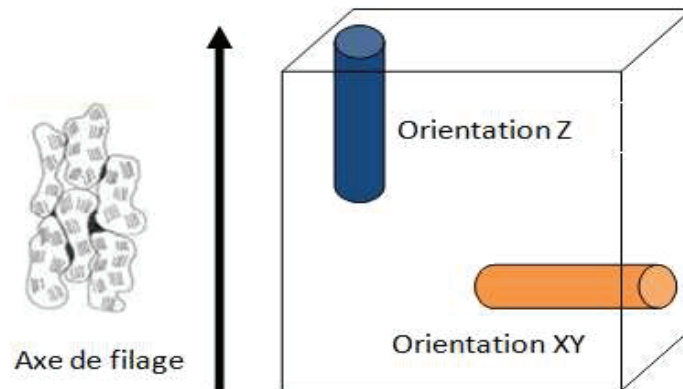


Figure 2 - 2 : Schéma présentant les orientations XY et Z des grains des échantillons de graphite d'empilement de SLA2 [Vaudey 2010].

En conséquence, les échantillons utilisés pour cette étude ont tous la même orientation. Cette précaution permet de ne pas introduire de paramètre supplémentaire dans l'étude. Notre choix s'est porté sur des échantillons d'orientation Z en raison de leur disponibilité au moment de la thèse.

b. Découpe, polissage et pré-recuit

Les échantillons de graphite vierge ont été découpés en forme de disque de faible épaisseur, de l'ordre de 1 millimètre. Cette opération est nécessaire afin que les échantillons aient une dimension adaptée aux expériences de recuit et d'irradiation ainsi qu'aux types d'analyses réalisées. La découpe est réalisée manuellement à l'aide d'une scie « Diamond Wafering blade » montée sur un IsoMet 1000 commercialisé par Buehler®. Les dimensions de la lame sont de 15,2 centimètre de diamètre et l'épaisseur est de 0,5 millimètre. Lors de la découpe, de l'éthanol absolu a été utilisé pour humidifier la lame de la scie afin de maintenir une température locale de l'échantillon stable et d'éviter les projections de fines particules de graphite. La Figure 2 - 3 présente une photographie de l'appareil permettant la découpe des échantillons de graphite.



Figure 2 - 3 : Appareil de découpe du graphite (IsoMet 1000, Buehler®).

Suite à leur découpe, les échantillons ont été polis. En effet, les techniques mises en œuvre tout au long de la thèse nécessitent des surfaces les plus planes possibles. Différents protocoles ont été testés lors d'études précédentes [Vaudey 2010]. L'utilisation d'une polisseuse automatique s'est avérée inadaptée puisqu'elle engendre une importante déstructuration (déchirement et glissement) des feuillets de graphite. Un protocole de polissage manuel a donc été retenu.

Les échantillons sont d'abord placés sur des supports de polissage avec une colle Crystalbond® 509 (colle visqueuse qui pénètre peu dans les pores du graphite). Ils sont ensuite polis au cours de sept étapes successives avec de l'éthanol absolu et des pâtes diamantées de granulométries de plus en plus faibles. Enfin, entre chaque polissage, les échantillons sont nettoyés à l'éthanol absolu et, in fine, à l'acétone absolue dans un bain à ultra-sons. Les étapes de polissage sont détaillées dans le Tableau 2 - 1.

Etapes	Type de tapis	Granulométrie de la pâte diamantée (en μm)	Temps de polissage (en min)
1	Disque abrasif P 1200	Aucune	2
2	Ultrapad	15	5
3	Ultrapad	9	7
4	RAM II	9	1
5	RAM II	6	2
6	RAM	3	3
7	RAM	1	2

Tableau 2 - 1 : Protocole de polissage des échantillons de graphite nucléaire.

A l'issue du polissage, les échantillons ont été recuits à 1000 °C pendant 8 heures afin de désorber les espèces liquides (éthanol, humidité) et gazeuses (air) et guérir la majeure partie des défauts de polissage. Ces « pré-recuits » sont effectués sous vide secondaire ($P \approx 10^{-7}$ mbar) dans un tube de silice placé dans un four tubulaire construit par l'entreprise Pekly® (série ETF 30-50/15-S). La Figure 2 - 4 schématise le dispositif de recuit sous vide. Ce dispositif se compose de trois principaux constituants : le four tubulaire à résistance Pekly®, le tube en silice et le système de vide présenté en Figure 2 - 5.

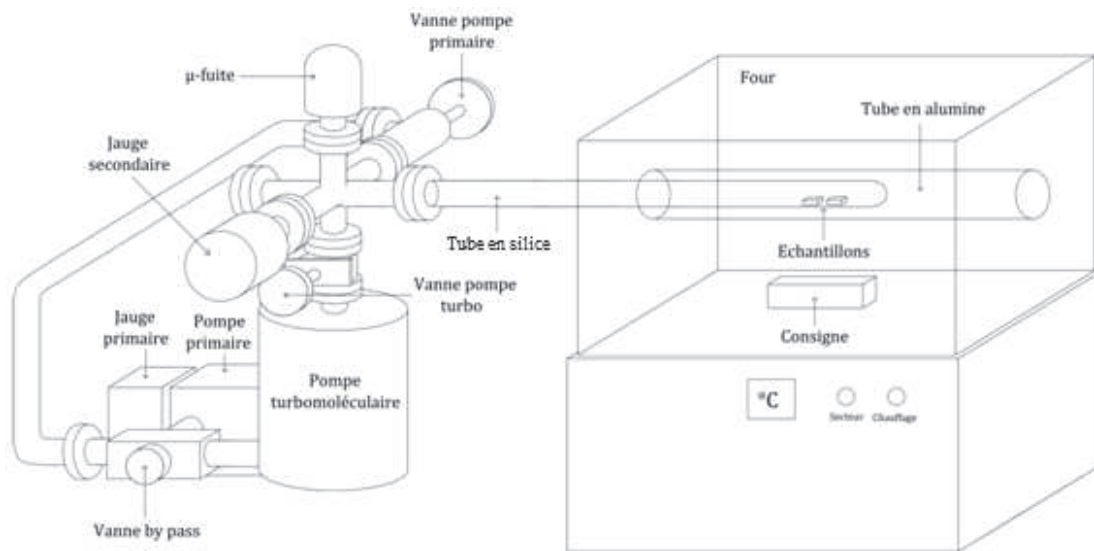


Figure 2 - 4 : Dispositif de recuit comprenant le four tubulaire Pekly®.

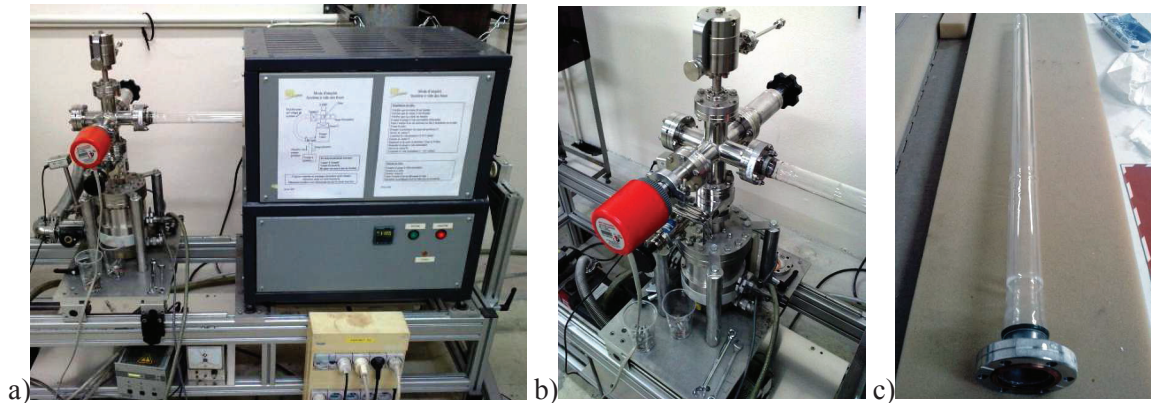


Figure 2 - 5 : Dispositif de recuit sous vide comprenant a) le four tubulaire, b) le système de pompage sous vide et c) le tube en silice.

Le four tubulaire est constitué de quatre résistances en SiC qui assurent un chauffage homogène au sein du tube en alumine jusqu'à des températures de 1500 °C. Un thermocouple de type S (platine-10 % rhodium/platine) intégré au four permet l'auto-régulation dans une gamme de températures comprises entre 0 et 1650 °C. Une consigne permet le réglage de la rampe de chauffage, de la température et du temps de recuit. Le tube en silice résiste à des températures inférieures à 1100 °C. En effet, la silice se dévitrifie au delà de cette température, diminuant ainsi la résistance mécanique du tube. Le système de vide est constitué d'un couplage pompe à palette et pompe turbomoléculaire qui permet d'atteindre une pression mesurée de l'ordre de 10^{-7} mbar. Pour éviter toute dégradation du vide occasionnée par le dégazage de l'échantillon, il est nécessaire de choisir une rampe de chauffage lente inférieure à 1 °C/min. La température de recuit de 1000 °C est ainsi atteinte sans risque d'oxydation de l'échantillon.

2. Implantation en chlore ^{37}Cl

Afin de simuler la présence de ^{36}Cl , nous avons choisi d'introduire du ^{37}Cl dans les échantillons par implantation. En effet, cela a d'une part l'avantage de permettre de s'affranchir des contraintes liées à l'utilisation d'échantillons radioactifs. D'autre part, il est ainsi possible d'introduire une quantité connue de Cl dans un échantillon et de modéliser son comportement lors des différents traitements appliqués ultérieurement. L'implantation de ^{37}Cl permet également de simuler le ^{36}Cl activé puis déplacé de son site structural dans le graphite lorsqu'il est irradié en réacteur. Rappelons en effet, que l'essentiel du ^{36}Cl présent dans le graphite nucléaire résulte de l'activation neutronique du ^{35}Cl présent en impureté [Vaudey 2010]. Etant donné que l'énergie de recul du ^{36}Cl est supérieure à son énergie de liaison, la totalité du ^{36}Cl est susceptible d'avoir été éjectée de son ou de ses sites structuraux initiaux (chapitre 1.II.5.c).

Le choix de l'isotope du chlore à planter s'est porté sur l'isotope stable minoritaire, le ^{37}Cl (teneur isotopique égale à 24,23 %), par rapport à l'isotope de ^{35}Cl majoritaire (teneur isotopique égale à 75,77 %). Ce choix permet de minimiser les interférences analytiques entre le chlore constitutif (dont les teneurs varient entre quelques ppm et quelques dizaines de ppm) et le chlore implanté. Les conditions expérimentales de l'implantation de ^{37}Cl dans le graphite ont été choisies sur la base de simulations réalisées avec le logiciel SRIM 2010 [Ziegler 1985].

Afin de s'affranchir d'éventuels effets de surface lors de l'analyse, il est nécessaire d'implanter le ^{37}Cl à une profondeur supérieure à 50 nm. L'énergie d'implantation a été fixée à 250 keV, ce qui correspond à un parcours projeté R_p supérieur à 200 nm. Cette profondeur d'implantation permet de conserver une bonne résolution analytique lors des analyses des profils. D'une manière générale, l'implantation d'un élément dans un matériau entraîne sa déstructuration. Celle-ci est plus ou moins importante selon la fluence d'implantation et varie en fonction de la profondeur d'implantation. La Figure 2 - 6 présente les profils d'implantation du ^{37}Cl et les profils des déplacements par atome, simulés par SRIM-2010, pour une implantation à une énergie de 250 keV, pour des densités égales à 1,68 et 2,27. Ces densités correspondent soit à celle du graphite nucléaire de l'empilement de SLA2 soit à celle d'un cristal de graphite parfait [Baker 1970; Bonal 2002; Bonal 2006; Vaudey 2010].

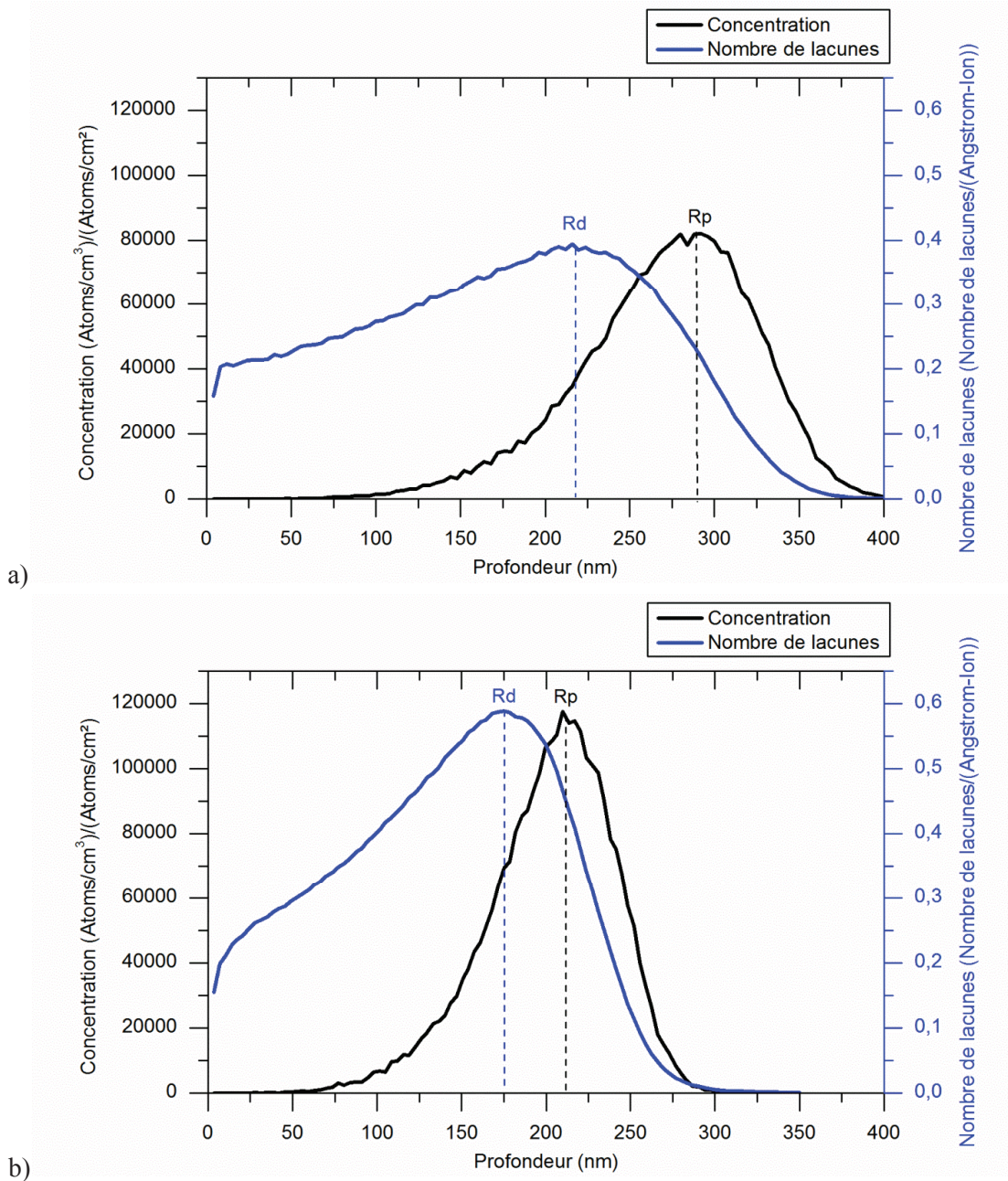


Figure 2 - 6 : Simulation par SRIM 2010 [Ziegler 1985] du profil de ^{37}Cl implanté et du profil de déplacements par atome induit par l'implantation (250 keV) dans une matrice de carbone de masse volumique égale à : (a) $1,68 \text{ g.cm}^{-3}$. (b) $2,27 \text{ g.cm}^{-3}$.

La Figure 2 - 6 montre que la profondeur à laquelle le nombre de lacunes produites est maximum, notée R_d , est décalée vers la surface par rapport au R_p . Par ailleurs, la valeur du R_p peut varier entre 210 nm et 280 nm selon la densité considérée. Dans le cas d'une analyse profilométrique par microsonde ionique réalisée dans un grain, la densité apparente est proche de celle d'un cristal parfait. Le parcours projeté du profil de chlore devrait donc être proche de celui simulé pour une densité de 2,27. Dans le cas d'une analyse profilométrique par spectrométrie par Rétrodiffusion Rutherford où la zone analysée est de 1 mm^2 et comporte de nombreuses porosités, le parcours projeté du profil de chlore devrait être proche de celui simulé pour une densité de 1,68.

A partir de ces profils, il est possible de calculer la concentration atomique locale d'ions implantés et le nombre local de défauts créés en fonction de la fluence d'implantation. Les relations de calculs sont

données dans l'Annexe 2. Afin d'étudier les effets de la concentration en chlore et de l'état de structure initiale du graphite nucléaire, nous avons travaillé avec deux fluences d'implantation différentes :

- la première fluence d'implantation a été choisie d'une part, de façon à obtenir une concentration de chlore implanté représentative de la teneur moyenne en chlore constitutif et, d'autre part, de manière à avoir une limite de détection analytique suffisante. Cette première fluence d'implantation est égale à $5 \times 10^{13} \text{ }^{37}\text{Cl.cm}^{-2}$, ce qui représente une concentration en ^{37}Cl maximale théorique de 40 ppm [Vaudey 2010]. A cette fluence, le nombre d'atomes déplacés correspond à 0,025 dpa au R_d [Vaudey 2010]. Cette valeur étant négligeable par rapport au nombre de dpa créé dans le graphite irradié d'un réacteur de type UNGG (2-3 dpa [Bonal 2006; Vaudey 2010]), l'échantillon implanté est peu déstructuré. Dans la suite de ce mémoire de thèse, les échantillons implantés à faible fluence (faible concentration) seront référencés par (fF).

- la seconde fluence d'implantation a été choisie afin que les échantillons implantés soient très déstructurés, permettant ainsi d'étudier les effets éventuels de la structure du graphite sur la migration du chlore, et également, de simuler les amas de chlore (chapitre 1.IV.1), zone du graphite où la concentration locale en chlore est élevée. Cette seconde fluence d'implantation est égale à $2 \times 10^{16} \text{ }^{37}\text{Cl.cm}^{-2}$ ce qui correspond à une concentration en chlore maximale théorique de 1 % at. [Vaudey 2010] et à 10 dpa au R_d . Dans la suite de ce mémoire de thèse, les échantillons implantés à forte fluence (forte concentration) seront référencés par (FF).

Les conditions d'implantations sont résumées dans le Tableau 2 - 2.

	Energie d'implantation	Fluence d'implantation	Concentration maximale en ^{37}Cl	Nombre de défauts au maximum
Faible fluence (fF)	250 keV	$5 \times 10^{13} \text{ }^{37}\text{Cl.cm}^{-2}$	40 ppm	0,025 dpa
Forte fluence (FF)		$2 \times 10^{16} \text{ }^{37}\text{Cl.cm}^{-2}$	1 % at.	10 dpa

Tableau 2 - 2 : Résumé des conditions d'implantation en ^{37}Cl .

3. Dispositifs expérimentaux de recuit

Les traitements thermiques ont été réalisés à l'aide de différents systèmes de chauffage :

- sous balayage d'hélium dans un thermogravimètre de marque Netzsch® couplé à un four haute température (STA 449 F3 Jupiter). Cet appareil permet de réaliser des recuits sous atmosphère inerte. Il est équipé d'une balance avec une plage de mesure de 35 g et une précision de l'ordre du microgramme et d'un four tungstène. Ce dispositif permet la mesure des variations de masse lors de recuits pouvant atteindre une température de 2400 °C. L'instrument est contrôlé par un système électronique digital intégré.

- sous balayage d'argon dans un four tubulaire de marque Thermolyne® (Furnace 21 100). Le montage est illustré sur la Figure 2 - 7 et la Figure 2 - 8. Le four tubulaire, le tube en acier inoxydable et le système de circulation gazeuse sont les trois éléments principaux de ce dispositif de recuit. Bien que ce dispositif permette le chauffage des échantillons jusqu'à 1200 °C, nous sommes limités par la température de fusion du tube en inox (900 °C) dans lequel sont placés les échantillons. Les éléments chauffants sont placés dans un matériau en fibre de céramique afin de garantir une montée et une descente en température rapides. Cette rampe n'est cependant pas programmable tout comme la durée du palier. La température de recuit est réglée par une consigne et mesurée par un thermocouple de type K (chromel/alumel). Le système de circulation gazeuse est constitué d'une bouteille d'argon B50 de qualité 4.5, de deux manomètres, de deux débitmètres et d'un tuyau d'évacuation de l'argon. Le recuit est effectué sous une pression de 2 bars afin d'éviter toute entrée d'air qui pourrait éventuellement oxyder des échantillons.

- sous vide dans un four tubulaire de marque Pekly®, présenté précédemment.

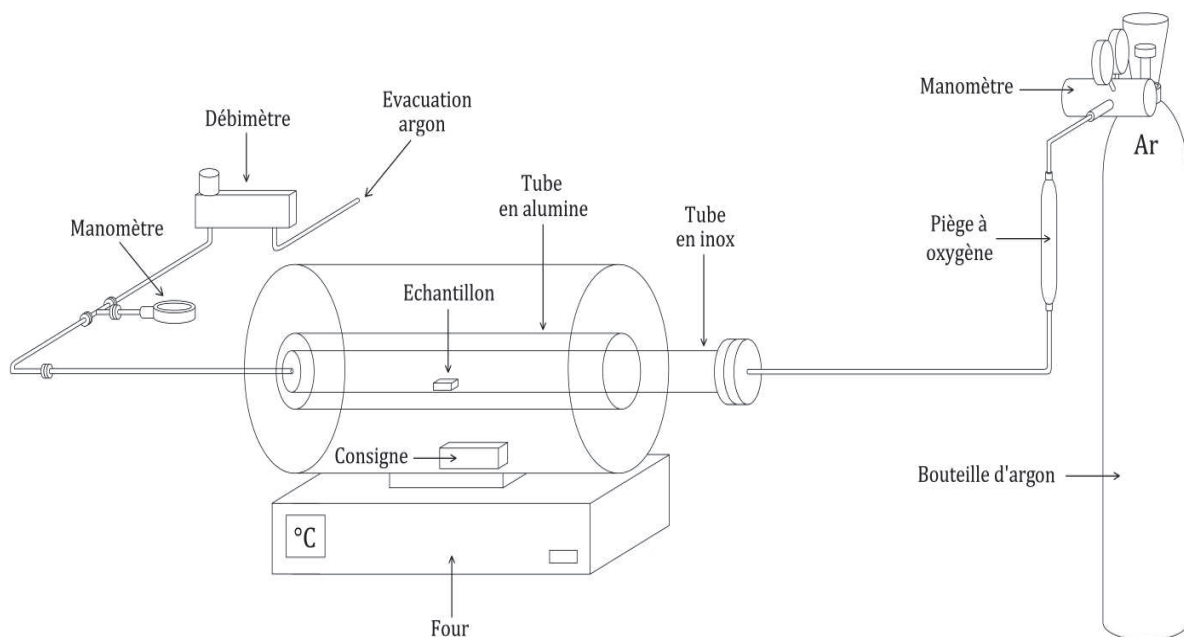


Figure 2 - 7 : Dispositif de recuit utilisant le four tubulaire de marque Thermolyne.



Figure 2 - 8 : Système de recuit à circulation d'argon (à gauche) comprenant le four tubulaire Thermolyne Furnace 21 100 (au milieu) et la bouteille d'argon B50 (à droite).

4. Caractérisations structurales des échantillons après implantation

a. Analyse par microspectrométrie Raman

Tout au long de la thèse, la microspectrométrie Raman a été utilisée pour étudier les caractéristiques structurales des échantillons de graphite. Il s'agit d'une technique très sensible au désordre structurel causé par l'implantation ionique et l'irradiation [Ammar 2009]. Cette technique d'analyse permet de sonder les modes de vibrations de la matrice. Les modifications des intensités et des largeurs à mi-hauteur des pics détectés permettent de déterminer qualitativement des modifications de la structure induites par la présence de défauts.

Cette technique utilise la diffusion inélastique de la lumière : les atomes de carbone de la matrice sont excités à l'aide d'un laser. En parallèle, les vibrations de la matrice entraînent des variations de la polarisabilité des atomes constitutifs. Ces variations induisent des variations de l'énergie du photon réémis lors de la désexcitation de l'atome par rapport au photon absorbé. Ce phénomène a lieu dans un très faible nombre de cas (environ $1/10^5$). Par ailleurs, si un photon est annihilé durant le processus, l'atome peut se désexciter vers un état de plus basse énergie que son état d'origine, entraînant l'émission d'un rayonnement plus énergétique. De manière similaire, une partie de l'énergie du photon initial peut être convertie en vibrations de la matrice et le photon émis aura alors une énergie inférieure au photon incident. Ces différences d'énergie entre photons absorbés et photons émis permettent de caractériser les modes de vibration du cristal.

Par ailleurs, l'épaisseur sondée par microspectrométrie Raman est fortement liée à la pénétration du rayonnement laser dans l'échantillon. Celle-ci dépend à la fois de la longueur d'onde d'excitation utilisée et du coefficient d'absorption du matériau. Dans le carbone, la pénétration due au rayonnement laser est limitée à quelques centaines d'Angström au maximum [Lespade 1984]. Plus le graphite est déstructuré et plus la longueur d'onde est élevée, plus l'épaisseur sondée est importante. P. Lespade et al [Lespade 1984] ont évalué la profondeur de pénétration à 100 nm dans le cas de couches minces de carbone obtenues par dépôt chimique en phase vapeur. Bien qu'une telle pénétration implique que l'état de surface des échantillons peut influencer sur les spectres Raman, son ordre de grandeur est identique à celui de la profondeur implantée. Ce qui s'ajoute aux nombreux intérêts de cette technique dans notre étude.

Les analyses ont été effectuées en collaboration avec J-N. Rouzaud et D. Deldicque au laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure de Paris. Pour réaliser nos mesures, nous avons utilisé un spectroscope Raman Renishaw INVIA[®] et, dans la majorité des cas, un laser avec une longueur d'onde de 514,5 nm qui a été focalisé à travers un objectif 50x. Le signal est ensuite collecté par une caméra CCD. Il est à noter que dans certains cas, nous avons utilisé un laser d'une longueur d'onde égale à 785 nm.

La Figure 2 - 9 représente les spectres Raman obtenus sur un échantillon de graphite vierge, un échantillon (fF) et un échantillon (FF).

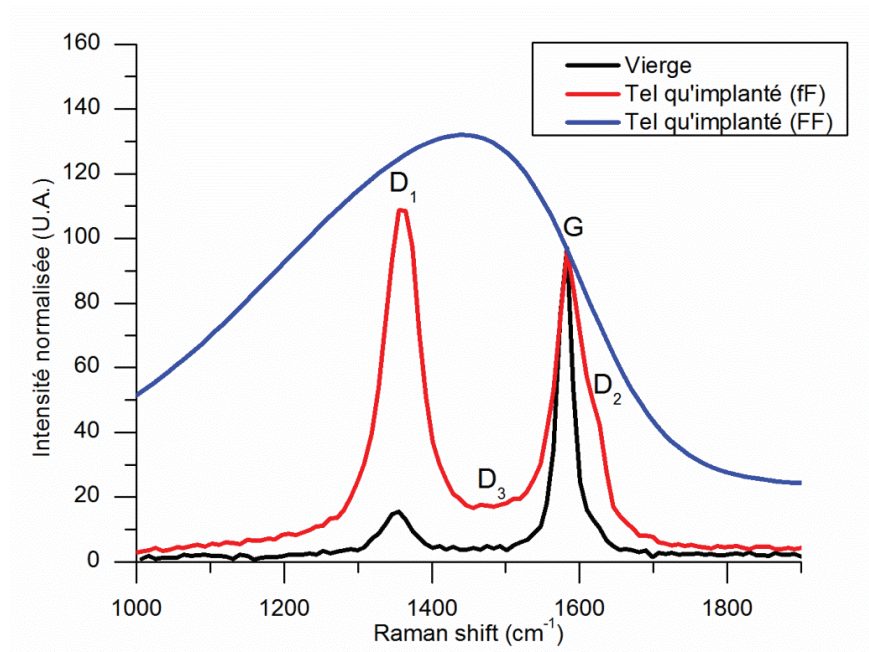


Figure 2 - 9 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) d'échantillons de graphite issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 vierge, implantés (fF) et (FF).

Nous observons que l'implantation induit une nette modification des spectres Raman ce qui témoigne d'une organisation structurale différente au sein des trois échantillons de graphite. La présence de désordre dans la structure des échantillons se traduit par la présence de bandes de défauts. Chaque bande est caractéristique d'une organisation structurale particulière [Ammar 2013]. La bande G, appelée bande de graphitisation, se situe à environ 1580 cm^{-1} . Sa largeur à mi-hauteur (FWHM G) a un rapport avec le degré de graphitisation du matériau analysé ainsi qu'avec la dimension des cristallites. Plus la bande G est fine, plus le graphite est bien graphitisé et plus la taille des cristallites est élevée [Ammar 2011; Maslova 2012]. Il s'agit de la seule bande visible sur un spectre Raman d'un graphite HOPG parfaitement orienté. La bande D₁, située à 1350 cm^{-1} , est corrélée à la taille des cristallites. Plus leur taille diminue, plus l'intensité de la bande augmente. La bande D₂, située à 1650 cm^{-1} , est reliée à la distribution des espaces interfeuillets. Plus cet espace augmente, plus l'intensité de la bande augmente. La bande D₃, située approximativement à 1500 cm^{-1} , est symptomatique d'une déstructuration du graphite tendant vers l'amorphisation. Sur la figure, les bandes du spectre Raman de l'échantillon tel qu'implanté (fF) sont élargies et leur intensité a augmenté. L'importante croissance de la bande D₁ est liée au fait que le processus d'implantation fragmente les cristallites. En effet, lors de l'implantation, les liaisons entre les atomes de carbone hybridés sp^2 de cycles aromatiques sont brisées et des liaisons entre les atomes de carbone de plans de graphène différents se forment [Ammar 2009; Vaudey 2010]. En ce qui concerne le spectre Raman de l'échantillon tel qu'implanté (FF), les bandes ne sont plus définies. L'augmentation de l'intensité de la bande D₃ a totalement recouvert les autres bandes. Ceci traduit la forte présence d'atomes de carbone hybridés sp^3 et correspond donc un état de structure très fortement désordonné, tendant vers un matériau amorphe.

Comme il a été proposé par F. Tuinstra et J.L. Koenig [Tuinstra 1970], il est possible d'étudier le désordre dans les matériaux à base de graphite par la comparaison de certains paramètres. Ces paramètres sont la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM G) et le rapport entre l'intensité de la bande de défaut D₁ et celle de la bande G (I_{D1}/I_G). Une augmentation du rapport I_{D1}/I_G correspond à une augmentation du désordre structural. Au contraire, une diminution a lieu lors d'une restructuration. Ces auteurs ont également conclu que le rapport I_{D1}/I_G est inversement proportionnel à la taille des cristallites. Plus le rapport d'intensité entre la bande D₁ et la bande G est important, plus le paramètre L_a , correspondant à la dimension des cristallites parallèles aux plans basaux, est petit. La méthode nous permettant d'extraire les

paramètres FWHM G et I_{D1}/I_G d'un spectre Raman obtenu sur un matériau graphitique a été proposée par A. Sadesky et al. [Sadezky 2005]. Elle repose sur la déconvolution des spectres Raman et l'utilisation de courbes lorentziennes et gaussiennes pour ajuster chacune des bandes. Le Tableau 2 - 3 présente les caractéristiques de chacune des bandes d'un spectre Raman utilisées pour la déconvolution.

Bande	Position du maximum (cm ⁻¹)	Fonction
G	1581 (fixé)	Lorentzienne
D1	1360 (fixé)	Lorentzienne
D2	1620 (fixé)	Lorentzienne
D3	1500 ; 1550 (non fixé)	Gaussienne

Tableau 2 - 3 : Caractéristiques de chaque bande du spectre Raman d'un matériau graphitique utilisées pour une déconvolution[Sadezky 2005].

A titre d'illustration, la Figure 2 - 10 représente un spectre Raman d'un échantillon de graphite nucléaire tel qu'implanté (fF) déconvolué selon la méthode de A. Sadesky et al. [Sadezky 2005].

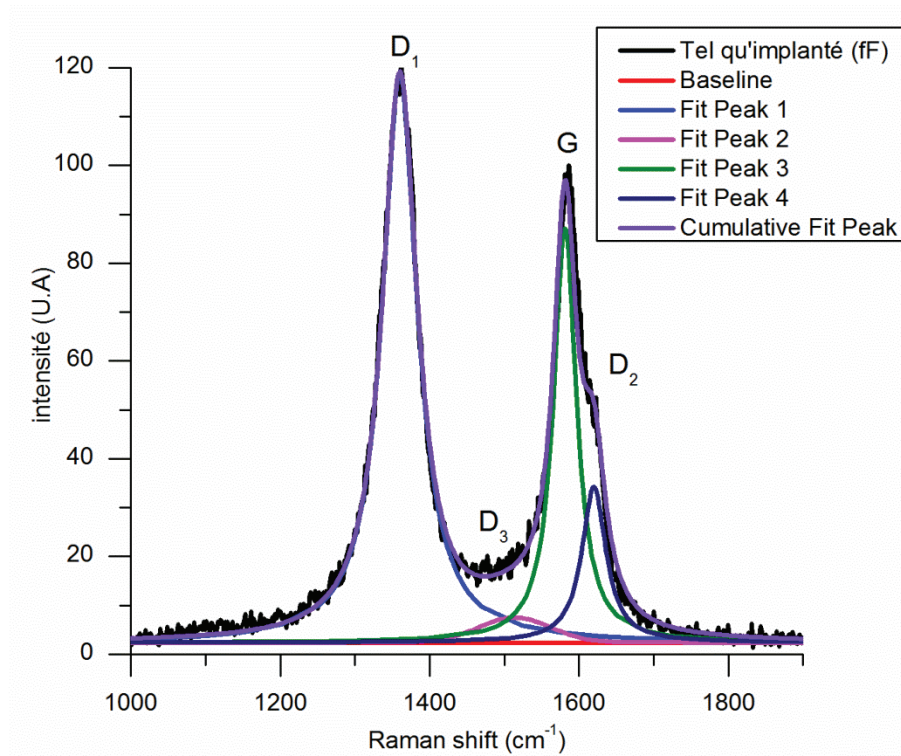


Figure 2 - 10 : Spectre Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) d'un échantillon de graphite nucléaire tel qu'implanté (fF) déconvolué selon la méthode de A. Sadesky et al. [Sadezky 2005].

Dans la littérature, deux relations permettent de calculer L_a et ainsi d'avoir une indication de la taille des cristallites :

- Dans un article de M.A. Pimenta [Pimenta 2006] la relation (2 -1) est donnée pour déterminer la taille des cristallites à partir du rapport I_{D1}/I_G . Celle-ci est proportionnelle à la puissance 4 de l'énergie du laser E_{laser} et est inversement proportionnelle au rapport I_{D1}/I_G :

$$L_a(nm) = \frac{560}{E_{laser}^4} * \left(\frac{I_{D1}}{I_G} \right)^{-1} \quad (2-1)$$

• Plus récemment, une nouvelle corrélation (equation 2-2) a été proposée par O.A. Maslova et al. [Maslova 2012] pour des échantillons polis. Elle permet de calculer la taille des cristallites L_a en fonction de la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM G) indépendamment de la longueur d'onde du laser. Cette relation ne s'applique que dans le cas d'une gamme de tailles de cristallites supérieure à 15 nm (ce qui est le cas pour des échantillons (fF)).

$$FWHM\ G = 14 + \frac{430}{L_a} \quad (2-2)$$

O.A. Maslova et al. ont démontré que le rapport I_{D1}/I_G augmente au cours du polissage des échantillons de graphite alors que la largeur à mi-hauteur de la bande G reste constante [Maslova 2012]. Ces résultats sont en accord avec ceux de C-E. Vaudey et M.R. Ammar et al. [Vaudey 2010; Ammar 2011]. En conclusion, la relation proposée par O.A. Maslova et al. est plus adaptée aux échantillons polis [Maslova 2012]. En appliquant ces relations, il est possible de calculer la taille des cristallites.

Le Tableau 2 - 4 présente les valeurs des différents paramètres (FWHM G, I_{D1}/I_G , L_a) mesurés sur les échantillons vierge et tel qu'implanté (fF).

	SLA2 vierge	SLA2 implanté (fF)
FWHM G (cm ⁻¹)	21,5±0,9	39,8±1,2
I_{D1}/I_G	0,12±0,01	1,28±0,04
L_a (nm) (selon la relation 2-1)	140,1±11,7	13,1±0,4
L_a (nm) (selon la relation 2-2)	57,3±2,5	16,7±0,5

Tableau 2 - 4 : Valeurs des différents paramètres (FWHM G, I_{D1}/I_G , L_a) mesurés sur les échantillons vierge et « tel qu'implanté ».

Dans le cas d'échantillons vierges (non polis), les valeurs calculées de L_a sont très différentes suivant la relation utilisée. En effet, les valeurs obtenues selon les relations (2 - 1) et (2 - 2) sont égales respectivement à 140 nm et à 57 nm. La taille de référence mesurée par XRD pour le graphite nucléaire issu de l'empilement de SLA2 est de 81 nm [Ammar 2010], ce qui est une valeur intermédiaire. En revanche, en ce qui concerne les échantillons polis et implantés (fF), les valeurs obtenues à partir des relations (2 - 1) et (2 - 2) sont égales respectivement à 13 nm et à 17 nm. Ces valeurs sont inférieures à celles mesurées dans le cas des échantillons vierges ce qui est normal étant donné que l'implantation fragmente les cristallites. La différence entre les deux valeurs calculées par les deux relations est faible.

b. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour étudier la surface des échantillons traités et la comparer avec celle d'échantillons tels qu'implantés. Ces analyses ont permis de mettre en avant la présence ou l'absence d'évolution de surface des échantillons au cours des expériences.

Les micrographies MEB ont été observées par imagerie en électrons secondaires en collaboration avec A. Perrat-Mabillon au centre de microscopie de l'Université de Lyon (CTμ) sur un MEB-FEG Fei Quanta 250. Les échantillons ont été analysés avec une tension d'accélération des électrons de 5 kV. Les micrographies MEB de la Figure 2 - 11, de la Figure 2 - 12 et de la Figure 2 - 13 ont été obtenues respectivement sur des échantillons de graphite nucléaire vierges et polis, tel qu'implanté (fF) et (FF).

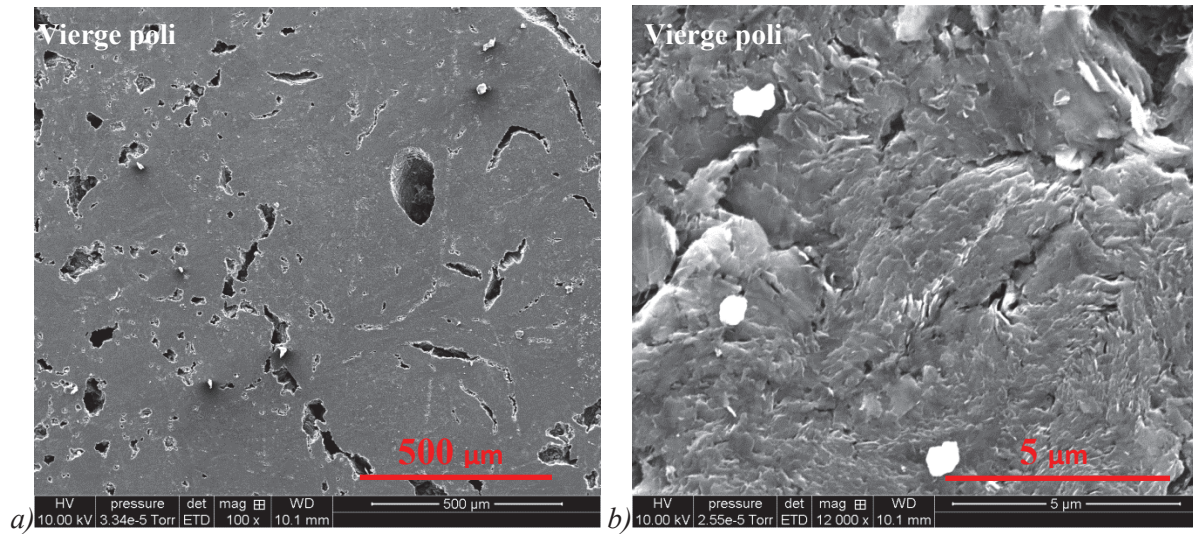


Figure 2 - 11 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon vierge poli (a) $\times 100$, (b) $\times 12\,000$.

La Figure 2 - 11a permet de mettre en évidence le caractère poreux du graphite nucléaire. Par ailleurs, la Figure 2 - 11b montre une majorité de zones dans lesquelles l'orientation des cristallites est parallèle à la surface. Il s'agit d'une conséquence du polissage durant lequel les cristallites de surface glissent sur celles situées plus profondément. Cette image montre également la présence de grains de silice ayant pour origine une pollution liée à l'usure des tubes en silice lors de l'étape de précuit.

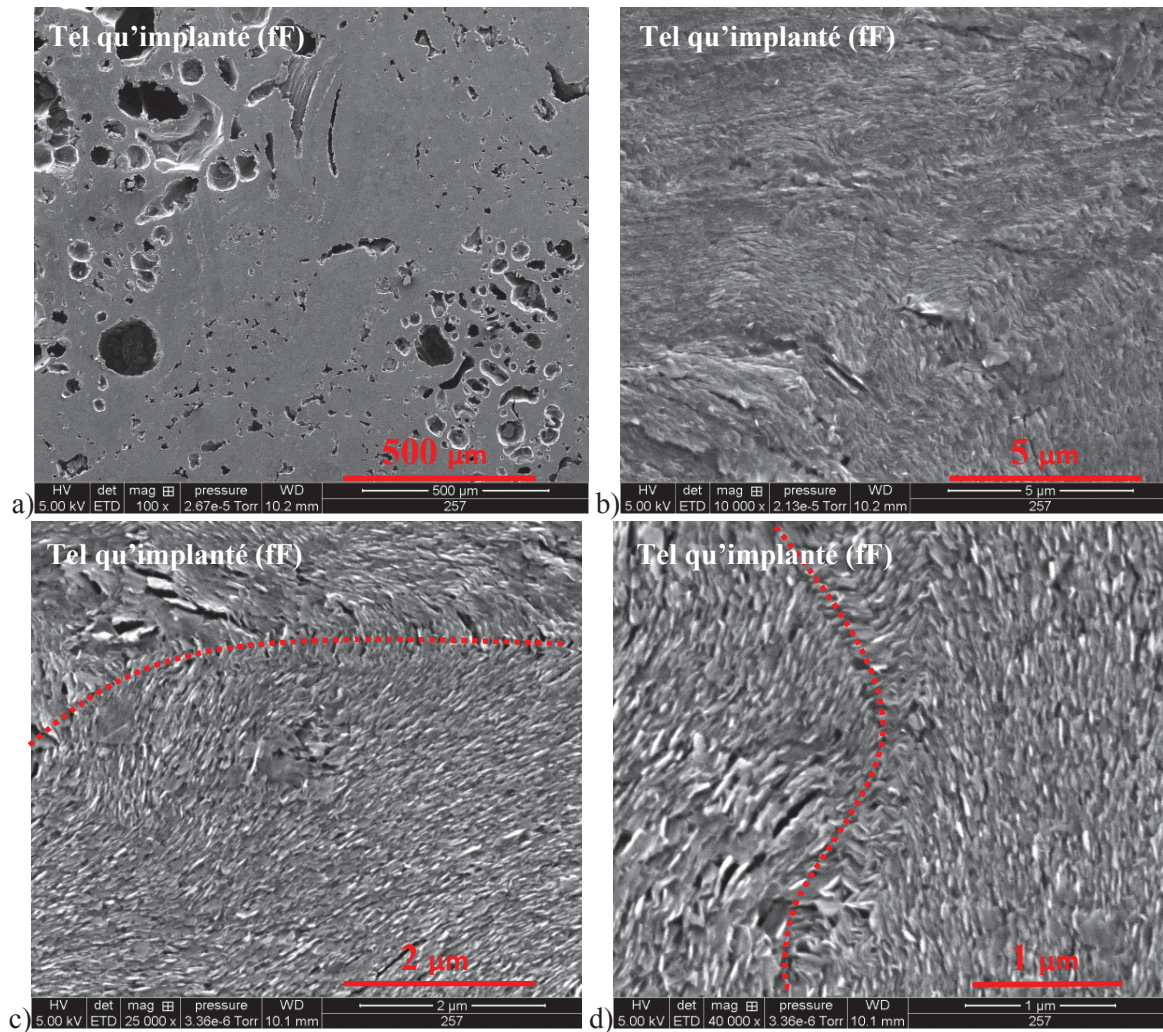


Figure 2 - 12 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface des échantillons tel qu'implanté (fF). (a) x 100, (b) x 10000, (c) x 25000, (d) x 40000.

La Figure 2 - 12 représente la surface des échantillons implantés (fF). La Figure 2 - 12a met à nouveau en évidence la nature poreuse du graphite. La comparaison de la Figure 2 - 12b avec la Figure 2 - 11b effectuée à un grossissement similaire montre que les cristallites ont été fragmentées par l'implantation. Cette figure et les clichés réalisés à plus fort grossissement permettent clairement de faire ressortir des orientations préférentielles des cristallites en soulignant notamment la présence de joints de grains (un exemple est tracé en rouge sur les Figure 2 - 12c et d).

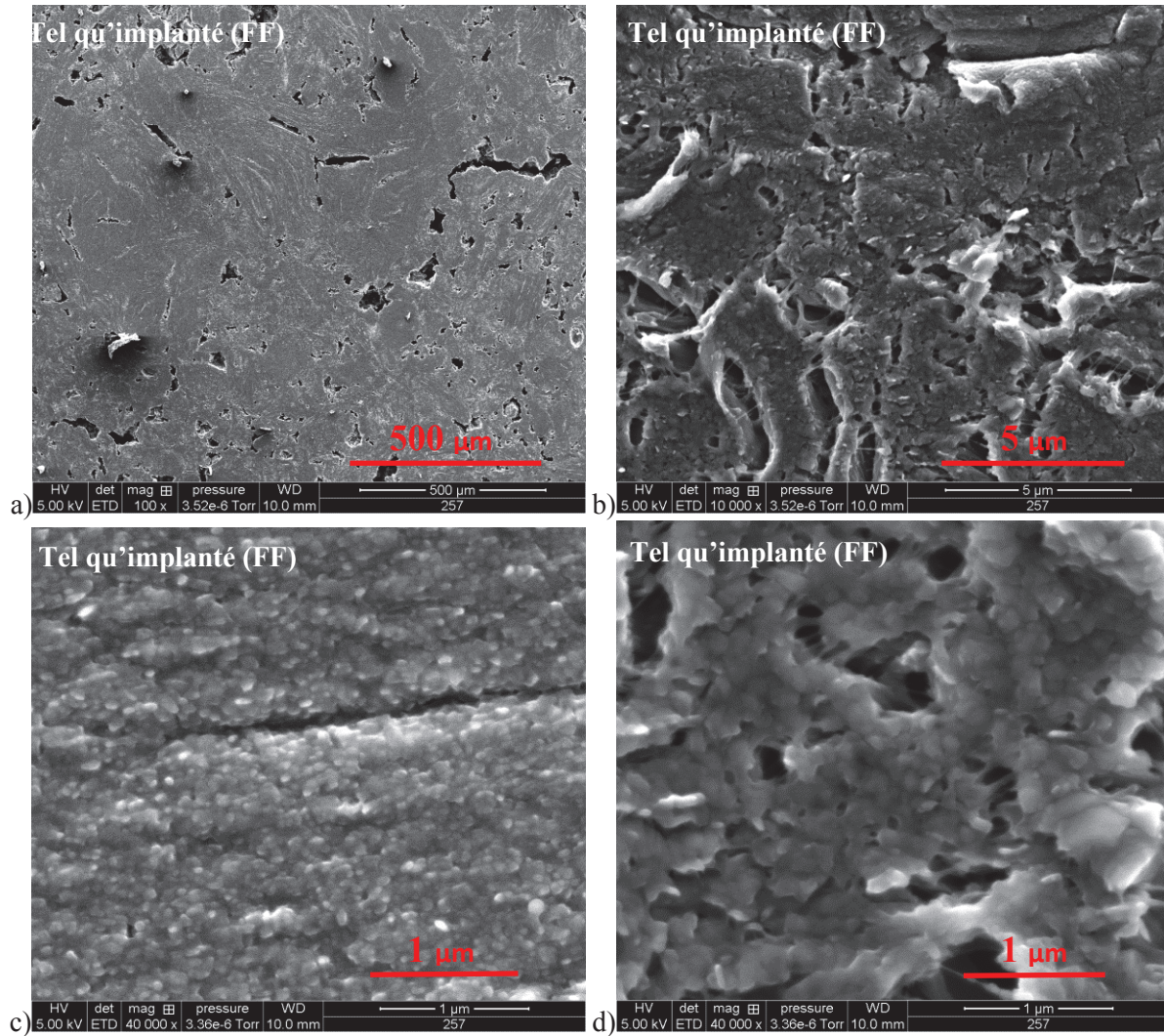


Figure 2 - 13 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface des échantillons tel qu'implanté (FF). (a) x 100, (b) x 10000, (c et d) x 40000.

En comparant les micrographies obtenues sur des échantillons (FF), avec les micrographies obtenues sur des échantillons vierges et polis, nous observons que l'implantation à forte fluence a pour effet de rendre la surface beaucoup plus rugueuse. Les cristallites sont fragmentées, la surface présente un aspect « déchiré », les cristallites se trouvent de petits pores dans lesquels persistent de petits filaments reliant un bord à l'autre du pore. En conclusion, la surface des échantillons est totalement perturbée par l'implantation à forte fluence.

5. Contrôles profilométriques du chlore implanté

a. Analyse par microsonde ionique (SIMS)

i. Acquisition des signaux

Les échantillons (fF) ont été analysés par microsonde ionique avec un TOF-SIMS V de la marque ION TOF® au sein du laboratoire « Science et Surface » basé à Ecully. La dimension des cratères, produits par un faisceau d'ions oxygène négatif de 20 nA, est de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Les ions secondaires, ionisés à l'aide d'un canon bismuth de faible intensité (quelques pA), proviennent d'une zone de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ située au centre du cratère afin de minimiser les effets de bords. A l'issue de chaque analyse, on obtient un chronogramme représentant l'intensité des différents ions provenant de l'échantillon (^{12}C , ^{13}C , ^{35}Cl et ^{37}Cl) en fonction du temps d'abrasion (Figure 2 - 14). La résolution en masse $M/\Delta M$, où M est la masse molaire d'un isotope, est de 7000 afin d'éviter les interférences entre ^{13}C et $^{12}\text{C}^1\text{H}$.

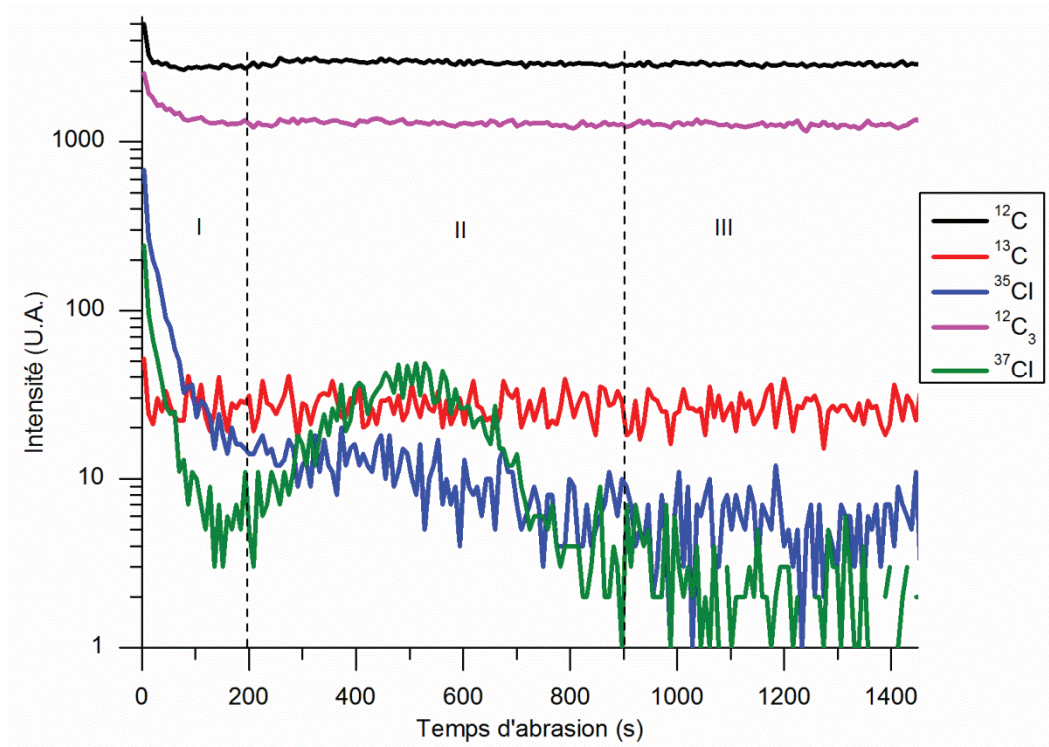


Figure 2 - 14 : Acquisition par SIMS, avec une source O_2 , des signaux de ^{12}C , ^{13}C , $^{12}\text{C}_3$, ^{35}Cl et ^{37}Cl sur un échantillon de graphite.

Chacun des chronogrammes peut être découpé en zones caractéristiques. Tout d'abord, la première zone (zone I), entre 0 et 200 secondes, correspond à l'extrême surface abrasée des échantillons. Cette zone est fortement contaminée par le chlore atmosphérique. Ensuite, la seconde zone (zone II), comprise entre 200 et 900 secondes, correspond à la zone implantée en chlore. En effet, le profil de ^{37}Cl suit une courbe quasi-gaussienne. Au-delà de 900 secondes d'abrasion, le rapport isotopique $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ est égal à 3, ce qui correspond au rapport isotopique naturel.

ii. Traitement des chronogrammes

Afin de pouvoir comparer les chronogrammes entre eux et obtenir des profils de concentration en fonction de la profondeur, un protocole de traitement a été mis au point pour calibrer les abscisses et les ordonnées (Figure 2 - 15).

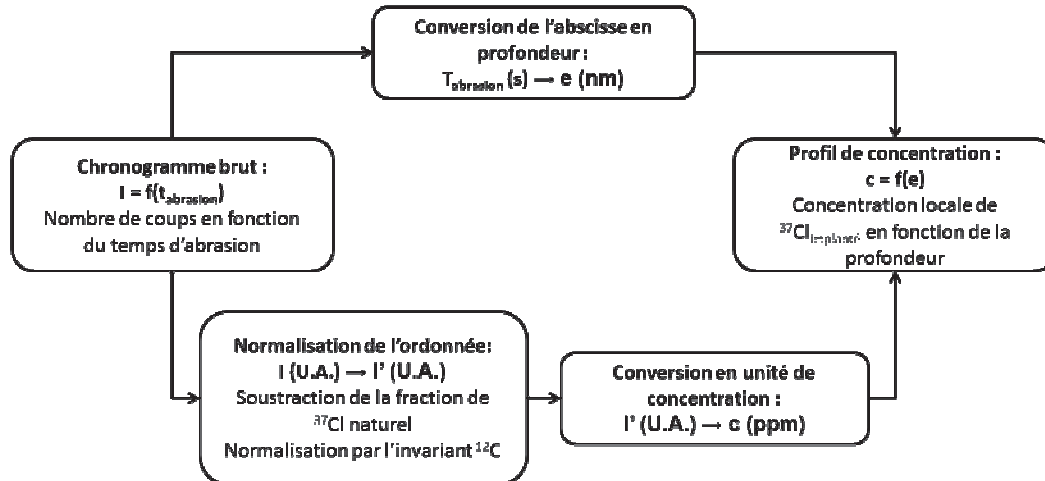


Figure 2 - 15 : Protocole de conversion du chronogramme expérimental en profil de concentration.

❖ Conversion de l'abscisse en profondeur

Afin de convertir le temps d'abrasion en profondeur abrasée, il est nécessaire de connaître la profondeur totale analysée lors de l'analyse SIMS. A partir de cette grandeur et du temps d'abrasion, il est possible de calculer la vitesse moyenne d'abrasion. L'intensité du faisceau d'ions primaires étant stable, la vitesse d'abrasion est considérée comme constante tout au long de l'analyse.

La mesure de la profondeur a été réalisée à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA-Lyon), en collaboration avec P. Sainsot, à l'aide d'un profilomètre optique SENSOFAR[®] couplé à un système de microscopie interférométrique Neox 3D, basé sur le principe de la microscopie interférentielle en lumière blanche. Les données sont traitées par le logiciel Mountain, qui permet d'extraire une vue en 3D de l'échantillon de graphite, ainsi qu'un profil en profondeur de la zone abrasée (Figure 2 - 16 et Figure 2 - 17).

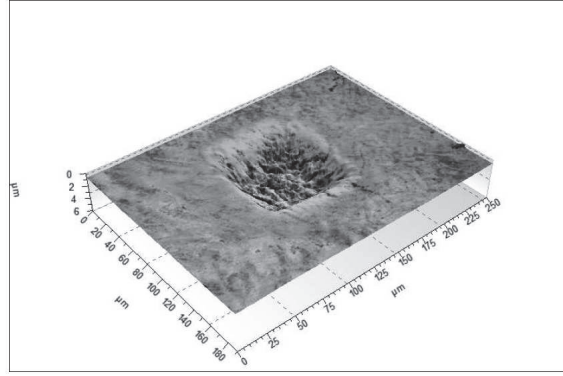


Figure 2 - 16 : Vue 3D (logiciel Mountain) de la zone abrasée par l'analyse SIMS sur du graphite nucléaire.

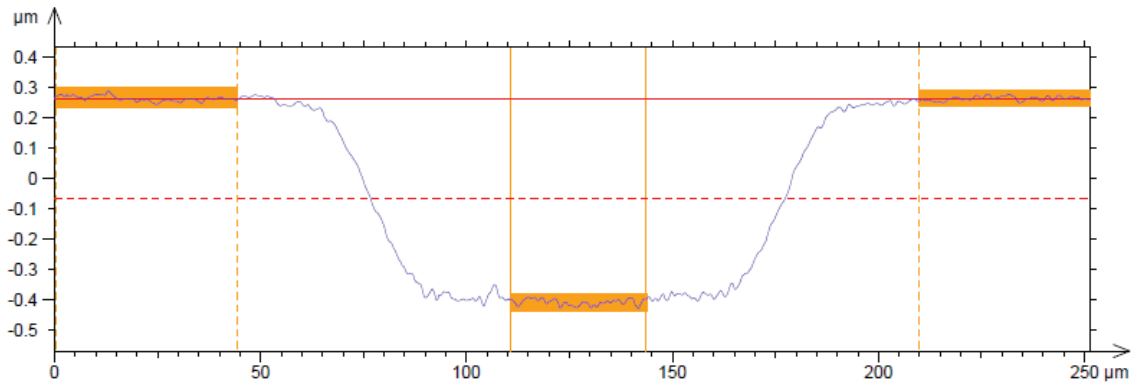


Figure 2 - 17 : Profil 2D moyen de la zone abrasée par l'analyse SIMS sur du graphite nucléaire.

La Figure 2 - 16 et la Figure 2 - 17 montrent que le fond des cratères SIMS présente une rugosité de l'ordre du dixième de micromètre. Elle résulte des hétérogénéités structurales et compositionnelles locales du graphite, qui se traduisent par une abrasion non uniforme du matériau. Ainsi, il est important de prendre en compte la profondeur moyenne mesurée, ainsi que les profondeurs minimale et maximale. A partir de ces trois grandeurs, trois vitesses d'abrasion (moyenne, minimale, maximale) sont calculées. Les différentes vitesses impactent l'incertitude sur la profondeur. Le calcul de l'incertitude sur la profondeur des profils de concentration mesurés par SIMS est présenté en Annexe 3.

❖ Normalisation de l'ordonnée

Lors du traitement des spectres, il est nécessaire de soustraire le signal du ^{37}Cl présent naturellement dans le graphite nucléaire. La quantité de ^{37}Cl à soustraire du ^{37}Cl total est calculée à partir du signal du ^{35}Cl en prenant en compte le rapport isotopique entre le ^{37}Cl naturel et le ^{35}Cl naturel ($= 24,23/75,77 \approx 1/3$). Afin de rendre les profils expérimentaux comparables entre eux, l'étape suivante consiste à normaliser par un invariant l'intensité du signal de ^{37}Cl . Le signal du ^{12}C a été choisi comme invariant. Cette opération de normalisation consiste à diviser le signal corrigé du ^{37}Cl par celui du ^{12}C . A la suite de ces opérations, un profil représentant un nombre de coups corrigé et normalisé est obtenu en fonction de la profondeur de l'échantillon.

❖ Conversion en unité de concentration

Pour convertir l'ordonnée normalisée des spectres expérimentaux en unité de concentration atomique, l'aire du profil SIMS est ajustée à celle du profil calculée par SRIM, de façon à ce que les aires

soient égales. L'aire du profil SRIM est calculée pour une fluence d'implantation de $5 \times 10^{13} \text{ }^{37}\text{Cl} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Annexe 2). L'intensité SIMS en nombre de coups est ainsi reliée à la concentration atomique exprimée en ppm. Cette calibration est par la suite utilisée pour tous les profils expérimentaux.

Ensuite, les différents profils obtenus sur chaque échantillon sont moyennés afin d'obtenir un profil moyen de concentration. Un ajustement gaussien est réalisé sur ce profil moyen afin d'en extraire le parcours projeté R_p , la largeur à mi-hauteur FWHM et l'aire (Annexe 4). La comparaison des paramètres d'échantillons traités avec ceux d'échantillons tel qu'implanté (fF) nous informe sur le mode de migration du chlore (sous forme de transport, de diffusion et/ou de relâchement) (Annexe 5). Un exemple de profil moyen de concentration en ^{37}Cl obtenu sur un échantillon (fF) de graphite nucléaire ainsi traité est présenté sur la Figure 2 - 18.

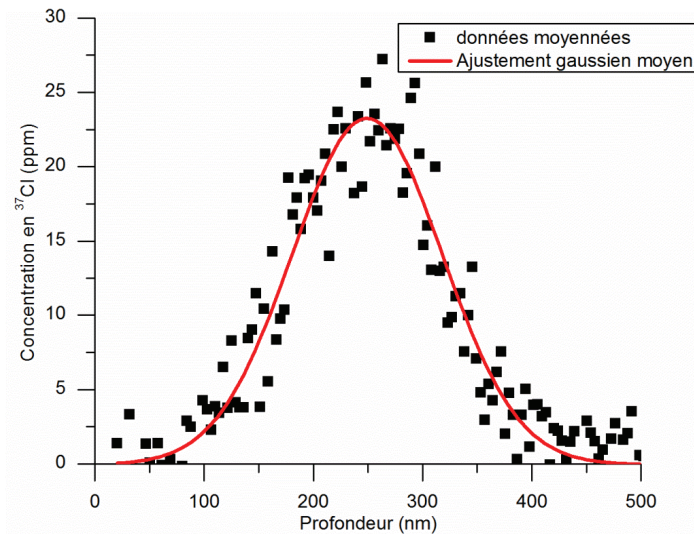


Figure 2 - 18 : Exemple de profil moyen de concentration en ^{37}Cl obtenu sur un échantillon (fF) de graphite nucléaire.

Nous constatons sur cette figure que la concentration maximale de ^{37}Cl atteinte au R_p (250 nm) est de 25 ppm. La valeur du R_p est inférieure à celle calculée par SRIM (210 nm) pour une densité de 2,27 et correspond à celle qui serait simulée pour une densité proche de 2. La densité d'un grain est donc inférieure à celle d'un cristal parfait. De même que pour l'incertitude sur la profondeur des profils de concentration mesurés par SIMS, le calcul de l'incertitude sur la concentration de ^{37}Cl est présenté en Annexe 3.

b. Analyse par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Les échantillons (FF) ont été analysés par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS). Le principe de cette technique d'analyse est expliqué en Annexe 6. Les analyses ont été réalisées avec un faisceau millimétrique de He^+ de 2 MeV, énergie qui permet de séparer les signaux du chlore et du carbone. Les particules He^+ rétrodiffusées ont été détectées avec un détecteur à barrière de surface et l'angle de détection était de 172° . A titre d'illustration, un spectre RBS obtenu sur un échantillon tel qu'implanté (FF) est représenté sur la Figure 2 - 19.

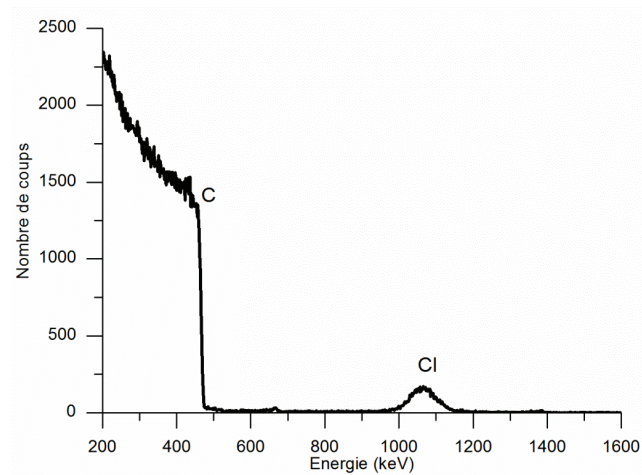


Figure 2 - 19 : Spectre RBS (He^+ , 2 MeV) obtenu sur un échantillon (FF) de graphite SLA2.

Deux signaux sont présents sur ce spectre. D'une part, le signal compris entre 200 et 600 keV correspond au carbone qui constitue la majeure partie du graphite. D'autre part, le signal situé entre 900 et 1200 keV correspond au chlore implanté. Les spectres RBS obtenus avant et après chacune des expériences sont traités avec le logiciel SIMNRA 6.06 afin de déduire le profil de concentration en chlore en fonction de la profondeur [Mayer 97]. Le principe de la simulation consiste à définir un spectre théorique composé de plusieurs couches. L'épaisseur des couches a été fixée égale à 36 nm pour une densité de 1,68. Cette épaisseur correspond à la résolution en profondeur de l'analyse, déterminée à l'aide du logiciel RESOLNRA. Les concentrations en chlore et en carbone dans ces différentes couches sont ajustées de manière à ce que le spectre théorique se superpose au spectre expérimental. La Figure 2 - 20 présente le spectre expérimental obtenu sur un échantillon tel qu'implanté ainsi que le spectre théorique simulé à l'aide de SIMNRA.

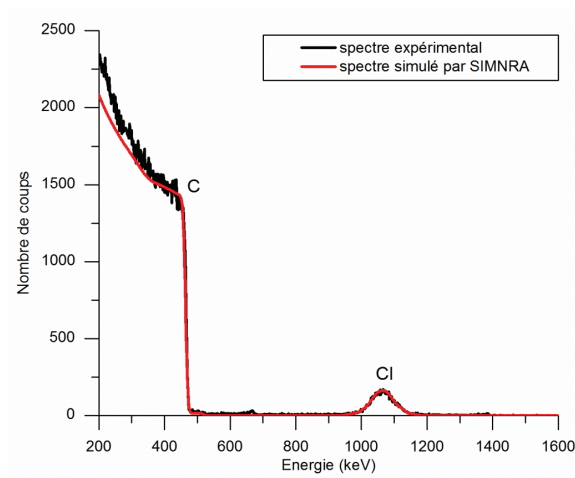


Figure 2 - 20 : Spectres RBS ($^4\text{He}^+$, 2 MeV) expérimental et simulé par SIMNRA.

Le profil de concentration en chlore issu de cet ajustement est représenté sur la Figure 2 - 21. Il a été ajusté par une gaussienne représentée en pointillés.

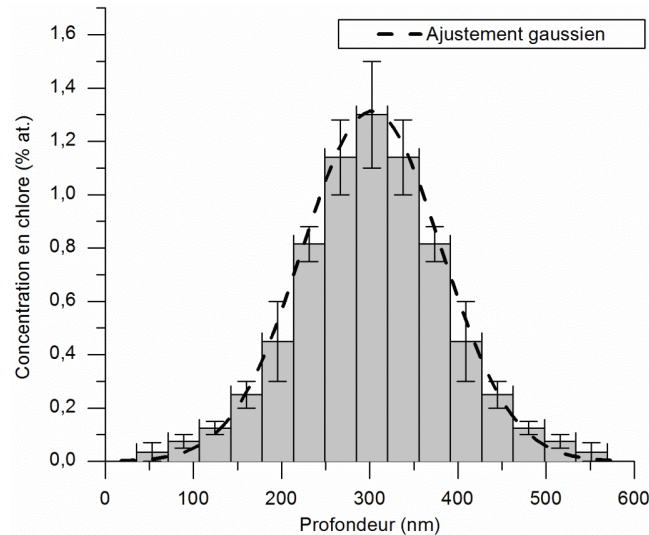


Figure 2 - 21 : Exemple de profil de concentration en chlore en fonction de la profondeur obtenu sur un échantillon (fF) (ajustement par SIMNRA).

Nous constatons sur cette figure que la valeur du R_p (300 nm) est quasiment égale à celle simulée par SRIM pour une densité de 1,68 (280 nm) ce qui valide notre choix de densité lors du calcul de l'épaisseur des couches simulées par SIMNRA.

II. Etude du comportement du chlore aux températures de fonctionnement des réacteurs UNGG (200 °C – 600 °C) jusqu'à 50 h de recuit

Au cours de sa thèse, C-E. Vaudey [Vaudey 2010] a montré que le chlore implanté à basse fluence (concentration en ^{37}Cl identique aux échantillons tel qu'implanté (fF)) dans des échantillons de graphite nucléaire était relâché selon deux étapes successives caractérisées par des cinétiques distinctes: une cinétique rapide, se déroulant sur de courtes périodes de recuits de l'ordre de 4 à 8 h, et une cinétique lente, se déroulant sur des temps de recuit plus longs. Le relâchement de l'étape rapide est quasi-athermique dans la mesure où les valeurs des énergies d'activation calculées par C-E. Vaudey sont très faibles, comprises entre 0,1 eV et 0,5 eV pour l'ensemble des graphites nucléaires étudiés (chemise et empilement de SLA2, réflecteur de G2). Cependant, les paramètres de la cinétique de désorption du chlore lors de la deuxième étape plus lente n'ont pas été évalués. De ce fait, nous avons souhaité poursuivre cette étude en réalisant une série de traitements thermiques avec des échantillons (fF), sur des temps plus longs, c'est-à-dire dans une gamme de temps comprise entre 8 h et 50 h.

1. Mobilité du chlore en fonction de la température et du temps de recuit

Au cours de recuits réalisés entre 200 °C et 600 °C dans une gamme de temps comprise entre 8 h et 50 h, des échantillons (fF) de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 ont été utilisés. L'analyse profilométrique en ^{37}Cl des échantillons après recuit a été réalisée par TOF-SIMS. Chaque échantillon recuit a été analysé en trois endroits distincts (3 cratères SIMS) dans des zones optiquement homogènes afin de vérifier la reproductibilité des analyses et obtenir un profil moyen de concentration en ^{37}Cl implanté de chaque échantillon recuit. Ces profils moyens de concentration en ^{37}Cl sont représentés sur la Figure 2 - 22. Par ailleurs, un profil moyen calculé à partir de dix analyses TOF-SIMS effectuées sur plusieurs échantillons « tel qu'implanté » sert de référence et sera utilisé dans la suite du mémoire de thèse.

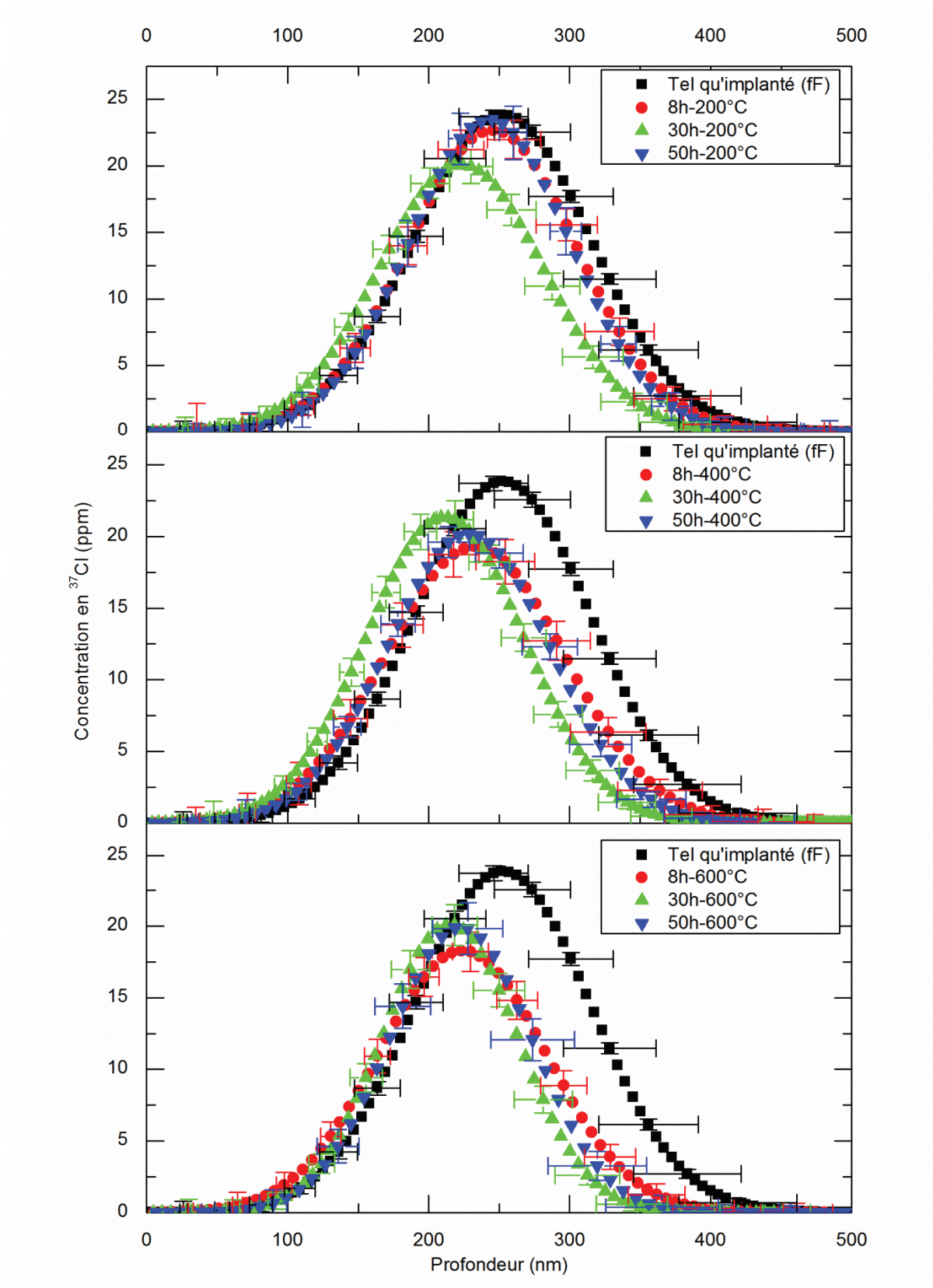


Figure 2 - 22 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, sur des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (fF) et recuits à 200 °C, 400 °C et 600 °C pendant 8 h, 30 h et 50 h.

Sur cette figure, nous observons une diminution de l'aire des profils de chlore dès 8 h et dès 200 °C. Par ailleurs, aux différentes températures, les profils après 8 h, 30 h et 50 h de recuit sont généralement superposables aux incertitudes près, hormis pour le profil (30 h - 200 °C).

Le Tableau 2 - 5 rassemble les valeurs du parcours projeté Rp, de la largeur à mi-hauteur FWHM et de l'aire pour les profils moyens de concentration en ^{37}Cl des échantillons de graphite nucléaire tel qu'implanté (fF) et recuits.

Température (°C)	Temps de recuit (h)	FWHM (nm)	Rp(nm)	Aire (ppm.nm)
Tel qu'implanté		125±50	252±25	3750±130
200	8	121±36	245±18	3450±310
	30	117±30	223±15	2950±220
	50	115±18	243±9	3390±380
400	8	127±38	233±19	3070±390
	30	112±22	212±11	2990±220
	50	116±30	228±15	2940±200
600	8	119±24	224±12	2730±280
	30	97±24	215±12	2440±220
	50	101±48	223±24	2540±320

Tableau 2 - 5 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur, du Rp et de l'aire des profils de concentration en ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implanté (fF) et recuits à 200 °C, 400 °C et 600 °C pendant 8 h, 30 h et 50 h.

Ce tableau montre que les variations des valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM et du parcours projeté Rp ne sont pas significatives dans la limite des incertitudes. De plus, nous observons que les valeurs des aires des profils diminuent généralement avec la température (3750±130 ppm.nm pour un tel qu'implanté (fF), ≈ 3400 ppm.nm à 200 °C, ≈ 3000 ppm.nm à 400 °C, ≈ 2600 ppm.nm à 600 °C) et restent constantes quel que soit le temps de recuit. Le relâchement est donc le phénomène principal de migration du chlore implanté dans le graphite nucléaire.

A partir de l'aire de chaque profil moyen de concentration en ^{37}Cl , il est possible de calculer son pourcentage de relâchement au cours des différents recuits :

$$\text{Relâchement en } ^{37}\text{Cl} (\%) = \left(1 - \frac{C_T}{C_0}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{\text{Aire}_T}{\text{Aire}_0}\right) \times 100 \quad (2-3)$$

Avec : C_T (en ppm), la concentration atomique en ^{37}Cl présente dans un échantillon recuit à une température T, C_0 (en ppm), la concentration atomique en ^{37}Cl présente dans un échantillon tel qu'implanté (fF), Aire_T (en ppm.nm) l'aire du profil moyen de concentration en ^{37}Cl d'un échantillon recuit et Aire_0 (en ppm.nm) l'aire du profil moyen de concentration en ^{37}Cl d'un échantillon tel qu'implanté (fF).

Les valeurs du relâchement en ^{37}Cl de chaque échantillon recuit sont reportées sur le Tableau 2 - 6 et présentées en fonction du temps de recuit sur la Figure 2 - 23.

Température (°C)	Temps de recuit (h)	Relâchement en ^{37}Cl (%)
200	8	7,8±1,0
	30	21,3±2,4
	50	9,5±1,5
400	8	18,1±3,3
	30	20,3±2,3
	50	21,5±2,3
600	8	27,1±4,2
	30	35,0±4,8
	50	32,1±5,9

Tableau 2 - 6 : Relâchement en ^{37}Cl en fonction de la température et du temps de recuit dans le cas d'échantillons d'empilement de SLA2 tel qu'implanté (fF) et recuits à 200 °C, 400 °C et 600 °C pendant 8 h, 30 h et 50 h.

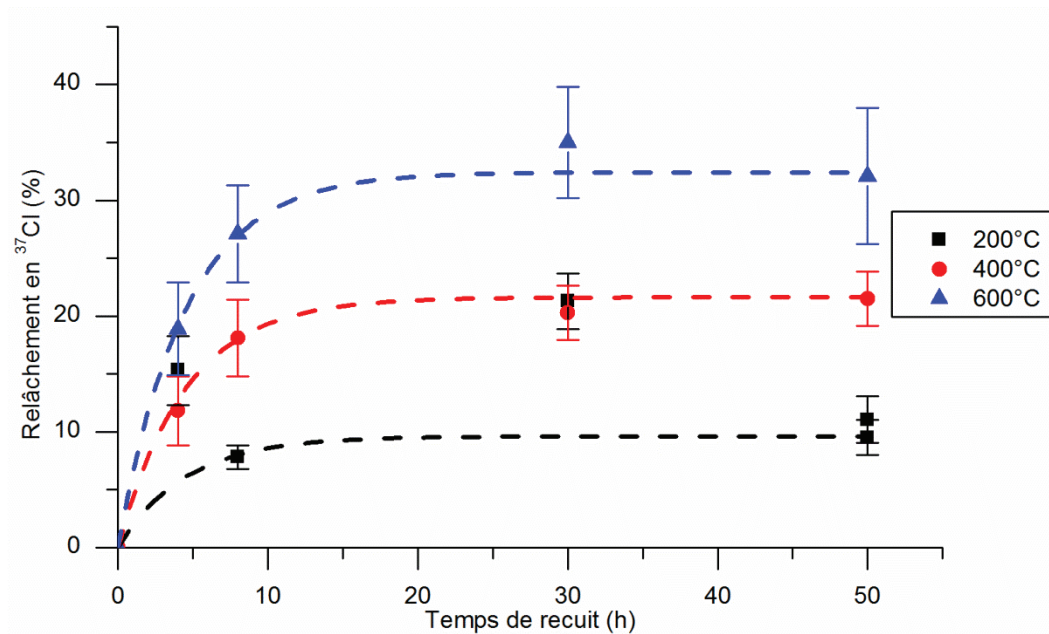


Figure 2 - 23 : Relâchement de ^{37}Cl en fonction du temps de recuit pour des températures égales à 200 °C, 400 °C et 600 °C. Les courbes en pointillés permettent de guider l'œil.

Notons que le pourcentage de relâchement d'un échantillon (fF) et recuit augmente avec la température et tend à se stabiliser après un temps de recuit de l'ordre de 8 h. Le relâchement peut être décrit par au minimum deux étapes ayant deux cinétiques différentes. Une première étape de relâchement assez rapide entre 0 et 8 h et une seconde au-delà de 8 h au cours de laquelle la vitesse de relâchement diminue drastiquement.

Etant donné que seul un phénomène de perte a été observé, la migration de ^{37}Cl peut être décrite par l'équation générale de transport (4) de Fick réduite à son seul terme de relâchement (Annexe 5), de la manière suivante :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -k \cdot C(x,t) \quad (2-4)$$

Sa résolution se traduit par la relation suivante :

$$\frac{C_T}{C_0} = \exp(-k \cdot \Delta t) \quad (2-5)$$

Avec : k (en s^{-1}) la constante de relâchement et Δt (en s) la durée du recuit.

Afin d'extraire la constante cinétique de relâchement du chlore k , nous avons représenté, sur la Figure 2 - 24, l'évolution du logarithme népérien du rapport C_T/C_0 en fonction des différentes durées de recuit à 200 °C, 400 °C et 600 °C.

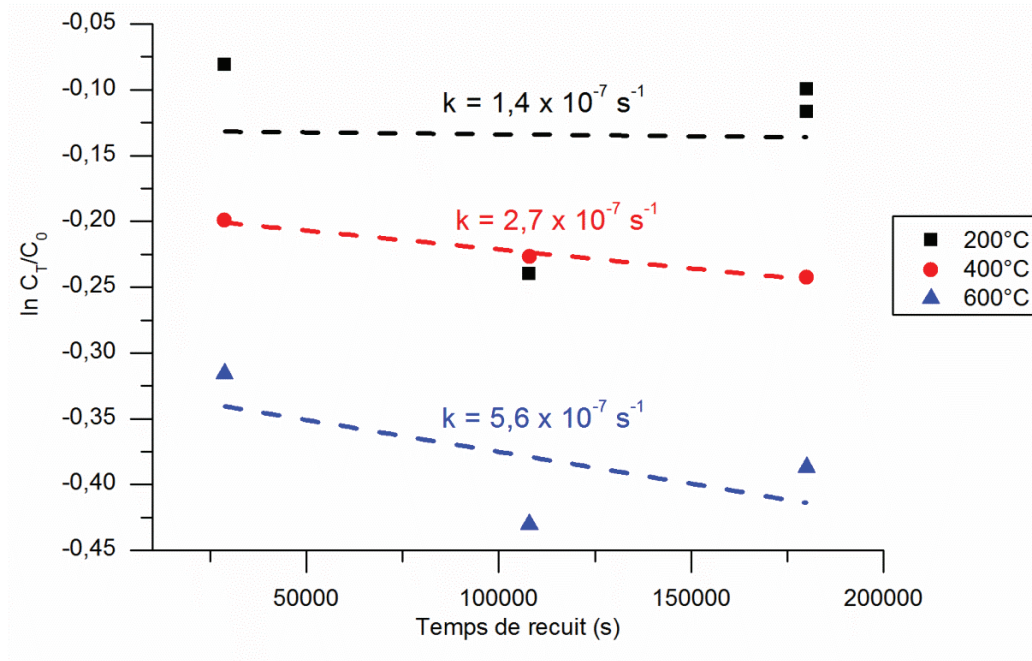


Figure 2 - 24 : Evolution du logarithme népérien du rapport C_T/C_0 en fonction de la durée des recuits pour des températures égales à 200 °C, 400 °C et 600 °C.

Les données ont été ajustées par des droites dont les coefficients directeurs correspondent à la constante de relâchement k du chlore pour chacune des températures étudiées. Malgré de fortes incertitudes dues au fait que la régression linéaire a été faite sur seulement trois ou quatre points, les valeurs obtenues montrent que la constante de relâchement k est de l'ordre de $10^{-7} s^{-1}$. Rappelons que pour ces mêmes températures, C-E. Vaudey [Vaudey 2010] a obtenu des valeurs de k comprises entre 1×10^{-5} et $5 \times 10^{-5} s^{-1}$ caractéristiques de la cinétique correspondant à la première étape de relâchement (entre 0 et 8 h). En comparant nos valeurs à celles de C-E. Vaudey, nous constatons que la seconde cinétique est cent fois plus lente que la première.

2. Evolution de la structure du graphite nucléaire au cours des recuits

Afin de vérifier si le relâchement du chlore implanté est lié à la restructuration des échantillons de graphite nucléaire avec la température, nous avons étudié l'évolution de la structure du graphite nucléaire par microspectrométrie Raman. Pour ce faire, nous avons sélectionné et analysé des zones claires ou

brillantes, correspondant à des domaines cohérents dans lesquels les cristallites sont préférentiellement orientées parallèlement à la surface.

La Figure 2 - 25 représente les spectres Raman d'un graphite nucléaire vierge, d'un échantillon (fF) et des échantillons implantés et recuits pendant 8 h à 200 °C, 400 °C et 600 °C.

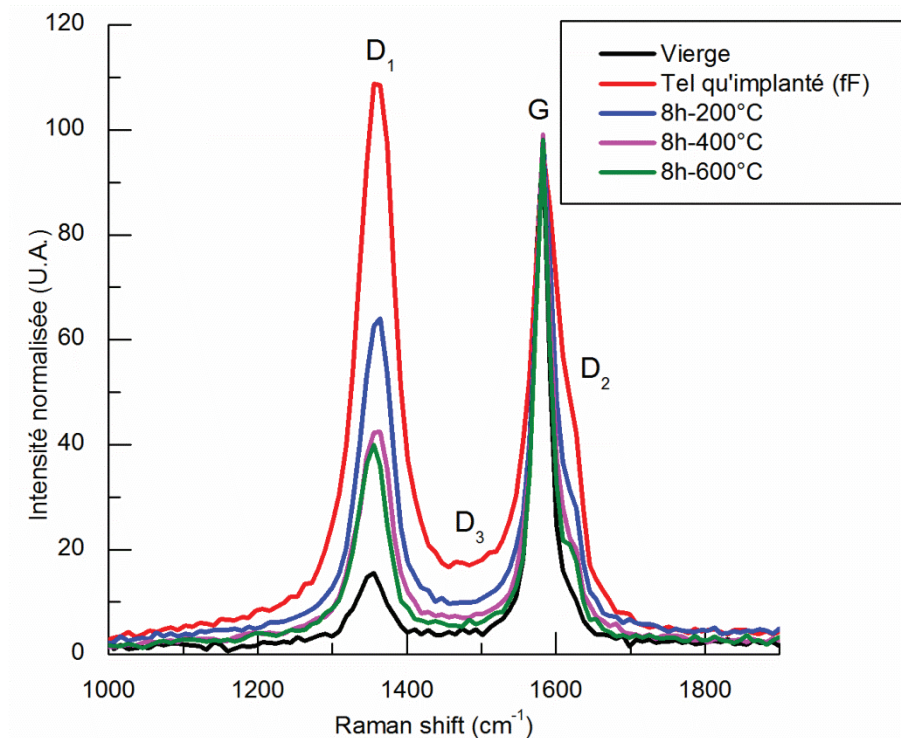


Figure 2 - 25 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de SLA2 vierge, « tel qu'implanté » et recuits pendant 8 h à 200 °C, 400 °C et 600 °C.

Pour l'ensemble des échantillons recuits, nous observons une diminution de l'intensité des bandes de défauts et un affinement de la bande G. Nous avons vu précédemment qu'une telle évolution des paramètres était synonymes d'une restructuration du matériau [Tuinstra 1970]. Ceci s'explique par le fait que, sous l'effet de la température, les lacunes et les interstitiels, produits par l'implantation, se recombinaient. De plus, certains interstitiels se déplacent dans les porosités et les joints de grains [Gauthron 1986]. Cette tendance se poursuit avec l'augmentation de la température de recuit. Plus la température de recuit est importante, plus le matériau se restructure. Cependant, une température égale à 600 °C ne permet pas de retrouver la structure initiale du graphite vierge.

Par ailleurs, nous avons comparé pour chacune des températures étudiées, les spectres Raman obtenus après des recuits de 8 h, 30 h et 50 h. A titre d'illustration, la Figure 2 - 26 représente les spectres Raman obtenus pour des recuits réalisés à 400 °C.

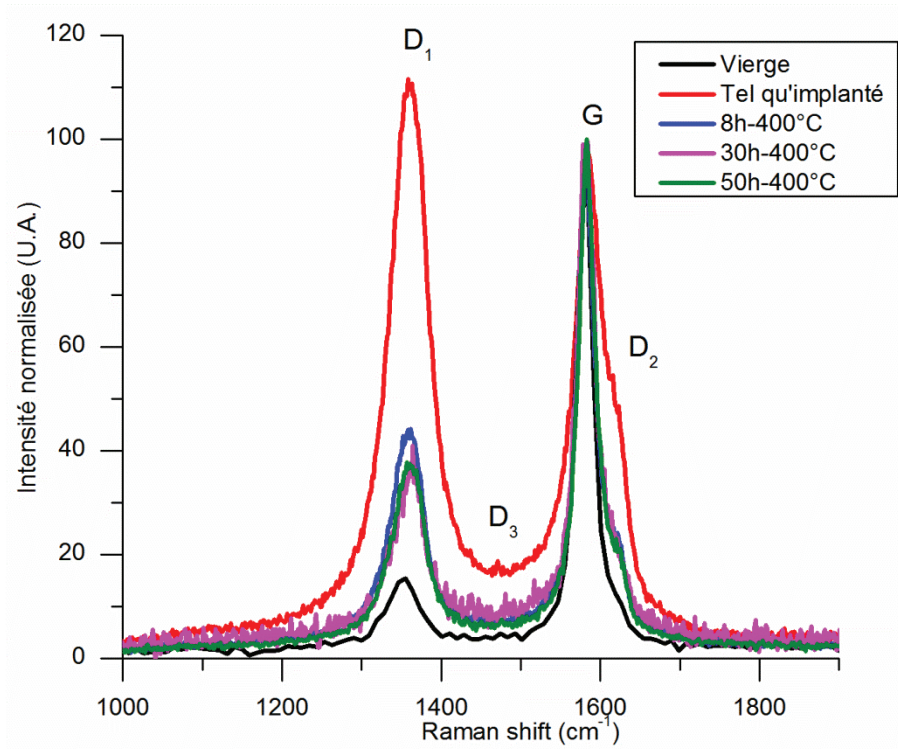


Figure 2 - 26 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) d'échantillons (fF) recuits sous atmosphère inerte à 400 °C pendant 8 h, 30 h et 50 h.

Nous observons, sur cette figure, qu'à 400 °C l'intensité des différentes bandes et leur largeur à mi-hauteur ne varient pas en fonction du temps. Il en va de même quelle que soit la température de recuit. Pour une température donnée, l'augmentation de la durée de recuit n'induit donc pas de restructuration supplémentaire, dans la gamme de températures étudiée.

La Figure 2 - 27 représente la variation de la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM G) et la variation du rapport I_{D1}/I_G en fonction de la température et du temps de recuit. Les valeurs de ces deux paramètres, ainsi que leurs incertitudes associées, sont reportées sur le Tableau 2 - 7 en fonction de la température et du temps de recuit.

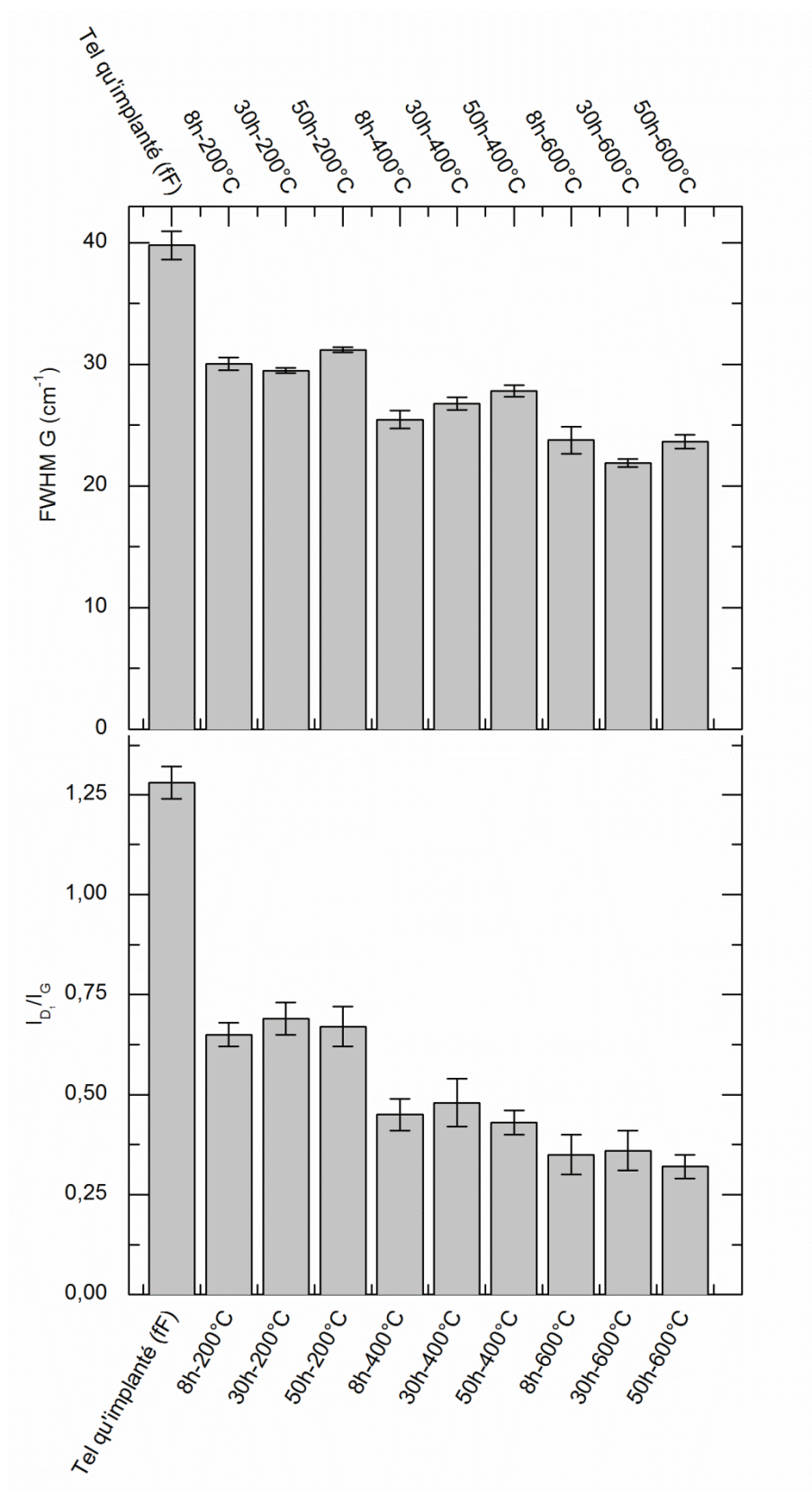


Figure 2 - 27 : FWHM G et I_{D1}/I_G en fonction de la température et du temps de recuit. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes associées.

Température de recuit (°C)	Temps de recuit (h)	FWHM G (cm ⁻¹)	I _{D1} /I _G
Tel qu'implanté		39,8±1,2	1,28±0,04
200	8	30,1±0,5	0,65±0,03
	30	29,5±0,2	0,69±0,04
	50	31,2±0,2	0,67±0,05
400	8	25,5±0,8	0,45±0,04
	30	26,8±0,5	0,48±0,06
	50	27,8±0,5	0,43±0,03
600	8	23,8±1,1	0,35±0,05
	30	21,9±0,3	0,36±0,05
	50	23,7±0,6	0,32±0,03

Tableau 2 - 7 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM G) et du rapport I_{D1}/I_G en fonction de la température et du temps de recuit.

La Figure 2-27 et le Tableau 2-7 montrent que, lorsque la température augmente, la FWHM G diminue. De plus, celle-ci reste quasiment constante dans la limite des incertitudes, pour une température donnée, quelle que soit la durée de recuit. Il en est de même pour le rapport I_{D1}/I_G qui diminue avec la température mais reste constant avec la durée de recuit.

En appliquant les relations (2-1) [Pimenta 2006] et (2-2) [Maslova 2012] présentées précédemment, nous pouvons calculer les tailles de cristallites des échantillons recuits (Figure 2 - 28 et Figure 2 - 29). Ces valeurs calculées par ces deux relations, ainsi que leurs incertitudes associées, en fonction de la température et du temps de recuit sont reportées sur le Tableau 2 - 8.

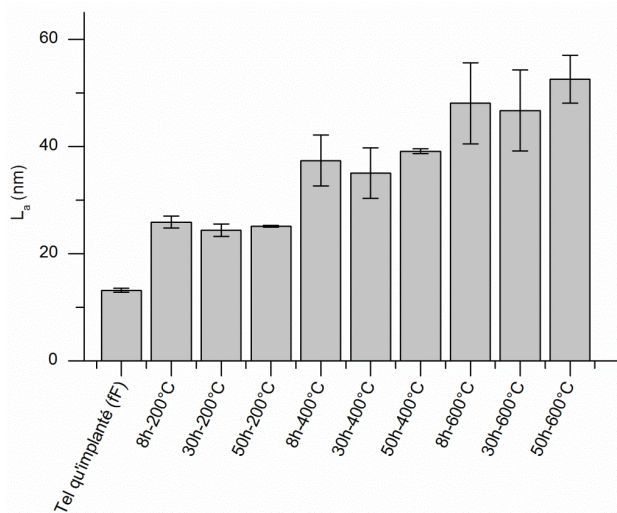


Figure 2 - 28 : Taille des cristallites en fonction de la température et du temps de recuit calculé par la relation de (2-1) [Pimenta 2006]. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes associées.

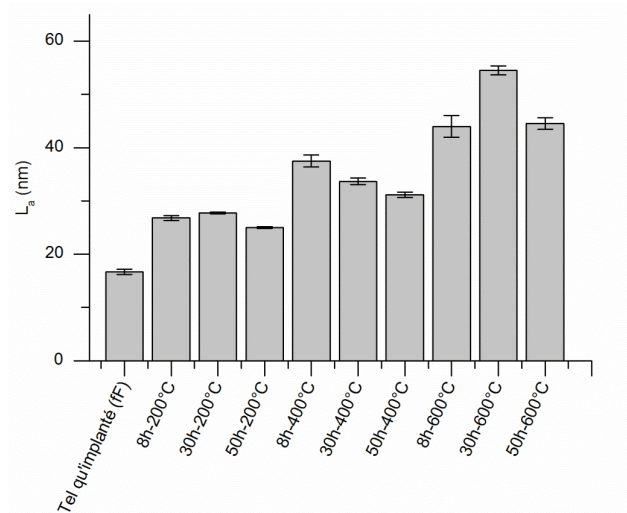


Figure 2 - 29 : Taille des cristallites en fonction de la température et du temps de recuit calculé par la relation (2-2) [Maslova 2012]. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes associées.

Température de recuit (°C)	Temps de recuit (h)	L_a	L_a
		selon la relation (2-1)	selon la relation (2-2)
200	Tel qu'implanté	13,1±0,4	16,7±0,5
	8	25,9±1,1	26,8±0,5
	30	24,4±1,1	27,74±0,2
400	50	25,1±0,2	25,0±0,2
	8	37,4±4,7	37,5±1,1
	30	35,0±4,7	33,6±0,6
600	50	39,1±0,4	31,2±0,5
	8	48,0±7,6	44,0±2,1
	30	46,7±7,6	54,5±0,8
	50	52,5±4,5	44,5±1,1

Tableau 2 - 8 : Valeurs de la dimension des cristallites L_a , calculées par les relations (2-1) et (2-2), en fonction de la température et du temps de recuit.

De manière générale, les deux relations donnent des valeurs de L_a proches l'une de l'autre même si les écarts augmentent avec la taille des cristallites. Par ailleurs, dans le cas de la Figure 2 - 28 et de la Figure 2 - 29, nous observons que la taille des cristallites augmente avec la température du traitement thermique et n'évolue plus après 8 h à cette température.

Dans la littérature, J-N. Rouzaud et al. [Rouzaud 1983] ont décrit les étapes du processus de graphitisation de matériaux carbonés. Dans une gamme de températures inférieures à 600 °C, ce sont les Unités Structurales de Bases (USB), correspondant à l'empilement de plusieurs plans graphènes, qui s'associent, augmentant ainsi la taille des « domaines de cohérences ». Le paramètre L_a correspond donc, dans notre étude, à la taille des domaines cohérents.

3. Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons confirmé que le chlore implanté à basse fluence est relâché sous l'effet de la température. Ce relâchement se fait en deux étapes caractérisées par deux cinétiques distinctes. La première, rapide a lieu sur un temps de recuit inférieur ou égal à 8 h. La seconde s'étend sur des temps de recuit supérieurs à 8 h. Sa cinétique est cent fois inférieure à celle de la première étape. Nous constatons donc la quasi stabilisation du relâchement de chlore implanté au-delà de 8 h de recuit pour une température donnée. Par ailleurs, nous avons également confirmé que l'élévation de température avait une action restructurante sur le graphite nucléaire implanté à basse fluence. Cependant, pour une température donnée, au-delà de 8 h la taille des domaines cohérents n'évolue plus, ce qui signifie que le graphite ne se restructure pas davantage.

III. Etude du comportement du chlore aux températures d'un traitement de décontamination (900 °C – 1600 °C)

Au cours de sa thèse, C-E. Vaudey a étudié le comportement thermique du chlore implanté à faible fluence dans le graphite nucléaire dans une gamme de températures comprise entre 200 °C et 1000 °C [Vaudey 2010]. Nous avons poursuivi son étude en explorant le comportement du chlore dans une gamme de températures supérieures allant jusqu'à 1300 °C et 1600 °C. En effet, ces dernières températures correspondent à celles susceptibles d'être atteintes lors d'un traitement thermique de décontamination des déchets graphités [Laurent 2010].

1. Mobilité du chlore au cours des traitements thermiques

Après chacun des traitements thermiques réalisés à 900 °C, 1100 °C, 1300 °C, 1450 °C et 1600 °C, les échantillons (fF) recuits ont été analysés par TOF-SIMS. Ces profils moyens de concentration en ^{37}Cl , ainsi qu'un profil de référence correspondant à un échantillon tel qu'implanté (fF), sont présentés sur la Figure 2 - 30 et la Figure 2 - 31.

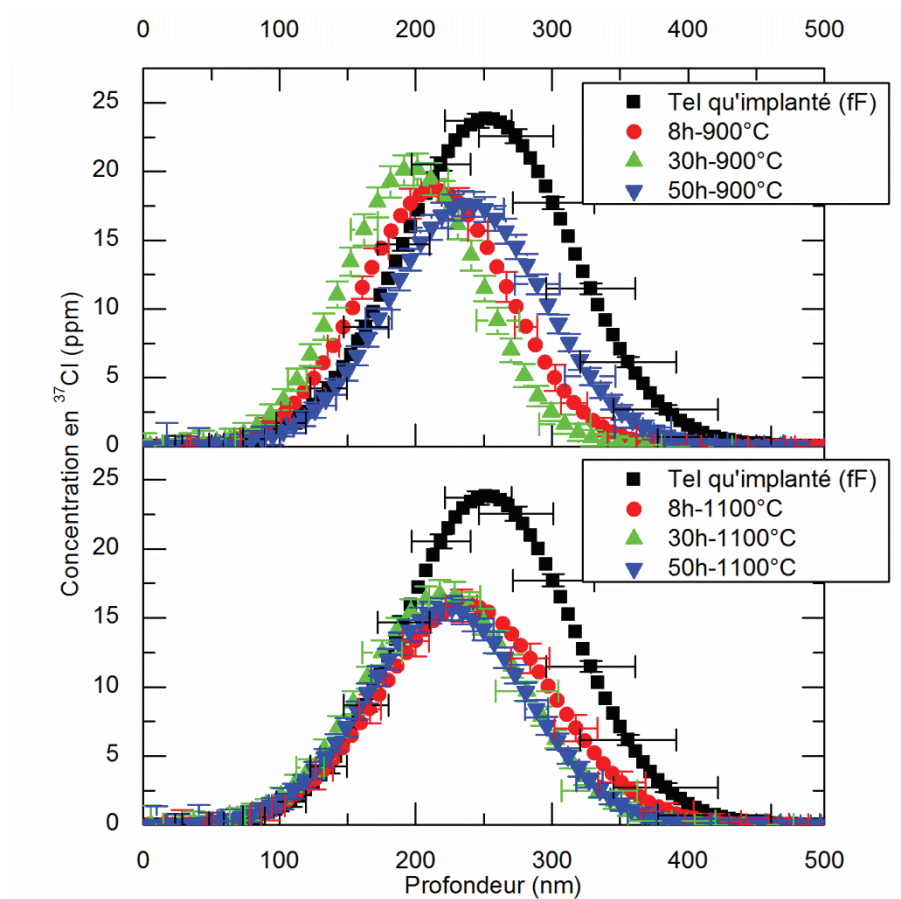


Figure 2 - 30 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (fF) et recuits à 900 °C et 1100 °C pendant 8 h, 30 h et 50 h.

Sur cette figure, nous observons de manière générale une diminution de l'aire des profils de chlore implanté à 900 °C et à 1100 °C. Par ailleurs, aux différentes températures, les profils après 8 h, 30 h et 50 h de recuit sont généralement superposables aux incertitudes près. Nous n'observons ni élargissement, ni translation des profils moyens des échantillons recuits par rapport à l'échantillon tel qu'implanté (fF) qui ne soit pas compris dans les incertitudes.

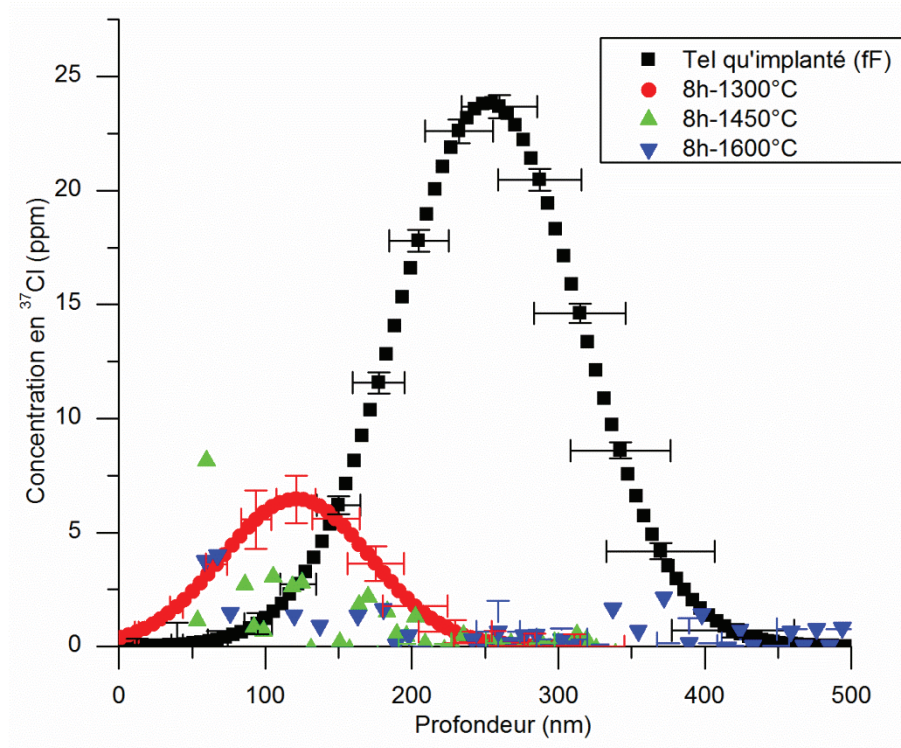


Figure 2 - 31 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (fF) et recuits à 1300 °C, 1450 °C et 1600 °C pendant 8 h.

En revanche, à 1300 °C, la Figure 2-31 montre que pour un recuit de 8 h, l'aire du profil moyen de concentration en ^{37}Cl a fortement diminué par rapport à l'aire du profil tel qu'implanté (fF). Nous constatons également une translation du profil vers la surface de l'échantillon qui est supérieure aux incertitudes. Pour les recuits de 8 h à 1450 °C et 1600 °C, l'aire des profils est quasi-nulle ce qui témoigne d'un relâchement total du chlore implanté.

Le Tableau 2 - 9 résume les valeurs du parcours projeté R_p , de la largeur à mi-hauteur FWHM et de l'aire pour tous les profils de chlore implanté correspondant à la Figure 2 - 30 et à la Figure 2 - 31.

Température (°C)	Temps de recuit (h)	FWHM (nm)	Rp(nm)	Aire (ppm.nm)
Tel qu'implanté (fF)		125±50	252±25	3750±130
900	8	109±48	214±24	2540±350
	30	100±24	198±12	2530±320
	50	114±26	237±13	2540±270
1100	8	125±24	237±12	2510±380
	30	117±36	220±18	2460±280
	50	117±14	223±7	2310±240
1300	8	101±26	121±13	820±190
1450	8	-	-	0
1600	8	-	-	0

Tableau 2 - 9 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du parcours projeté Rp et de l'aire des profils de concentration en ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implanté (fF) et recuits à 900 °C, 1100 °C, 1300 °C, 1450 °C et 1600 °C pendant 8 h, 30 h et 50 h.

Ce tableau montre que les valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM de tous les profils sont égales aux incertitudes près. Il en est de même pour les parcours projetés Rp, à l'exception du profil de l'échantillon recuit à 1300 °C – 8 h, pour lequel on observe un déplacement du profil vers la surface. Par ailleurs, nous constatons que l'aire des profils de chlore est quasiment égale (≈ 2500 ppm.nm) à 900 °C et à 1100 °C pour toute la gamme de temps de recuit. A partir de 1300 °C, l'aire des profils diminue fortement pour atteindre une valeur nulle dès 1450 °C.

A partir des aires des profils moyens de concentration en ^{37}Cl présentés précédemment, nous avons calculé le pourcentage de relâchement au cours des différents recuits. Ces valeurs ont été reportées dans le Tableau 2 - 10.

Température (°C)	Temps de recuit (h)	Relâchement en ^{37}Cl (%)
900	8	32,2±4,6
	30	32,5±4,4
	50	32,3±3,8
1100	8	33,1±5,2
	30	34,3±4,2
	50	38,4±4,5
1300	8	78,2±20,0
1450	8	100%
1600	8	100%

Tableau 2 - 10 : Relâchement en ^{37}Cl en fonction de la température et du temps de recuit dans le cas d'échantillons implantés (fF) et recuits à 900 °C, 1100 °C, 1300 °C, 1450 °C et 1600 °C pendant 8 h, 30 h et 50 h.

Ce tableau, montre que pour une température de 900 °C et 1100 °C, le pourcentage de relâchement est constant quel que soit le temps de recuit. En conséquence, si l'on compare les valeurs de relâchement atteintes aux deux températures pour un temps de recuit de 8 h, nous constatons qu'elles sont égales aux incertitudes près (de l'ordre de 33 %). Ce pourcentage est également très proche de celui mesuré après un recuit à 600 °C, présenté dans la partie précédente (Chapitre 2.III.1.). Ceci démontre une stabilisation du relâchement entre 600 °C et 1100 °C. A partir de 1300 °C, nous observons une forte augmentation du relâchement (≈ 78 %). De plus, un relâchement total est atteint pour des recuits de 8 h à 1450 °C et 1600 °C.

2. Evolution de l'état de surface et de la structure du graphite au cours des traitements thermiques

Afin de vérifier si l'évolution des profils de chlore implanté est liée à la restructuration des échantillons de graphite nucléaire avec la température, nous avons étudié l'évolution de l'état de surface des échantillons par microscopie électronique à balayage et de la microstructure du graphite par microspectrométrie Raman.

L'observation à l'œil nu et au microscope optique de l'échantillon implanté (fF) recuit à 1300 °C pendant 8 h a montré une disparition partielle de l'aspect poli et une coloration brunâtre de la surface de l'échantillon. Ces changements d'état de surface, causés probablement par une oxydation conduisant à une gazéification de l'extrême surface lors du recuit, peuvent être responsables du déplacement observé précédemment (Figure 2 - 31) pour cet échantillon. Les autres échantillons ont quant-à eux conservé leur poli et n'ont par conséquent pas été oxydés.

La Figure 2 - 32 représente les micrographies de l'échantillon (fF) et recuit à 1600 °C. Ce traitement thermique a été réalisé sous atmosphère d'hélium avec un ATG de marque Netzsch (STA 449 F3 Jupiter).

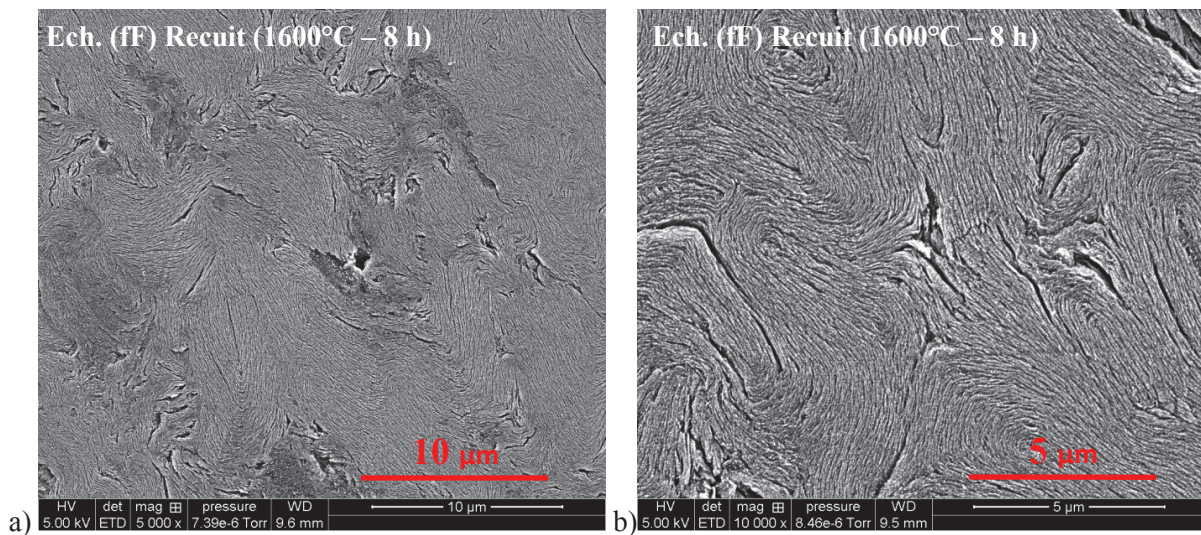


Figure 2 - 32 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de l'échantillon (fF) et traité thermiquement à 1600°C pendant 8 h sous flux d'hélium.

Si l'on compare l'état de surface des échantillons recuits à 1600°C à celui de l'échantillon tel qu'implanté (Chapitre 2.I.4.d), on remarque un aspect nettement moins fragmenté des cristallites (ou domaines cohérents) avec des figures d'alignement de cristallites remarquables. On distingue clairement des plages dans lesquelles leur orientation est uniforme.

La Figure 2 - 33 représente les spectres Raman des échantillons (fF) avant et après recuit dans une gamme de température comprise entre 900 °C et 1600 °C.

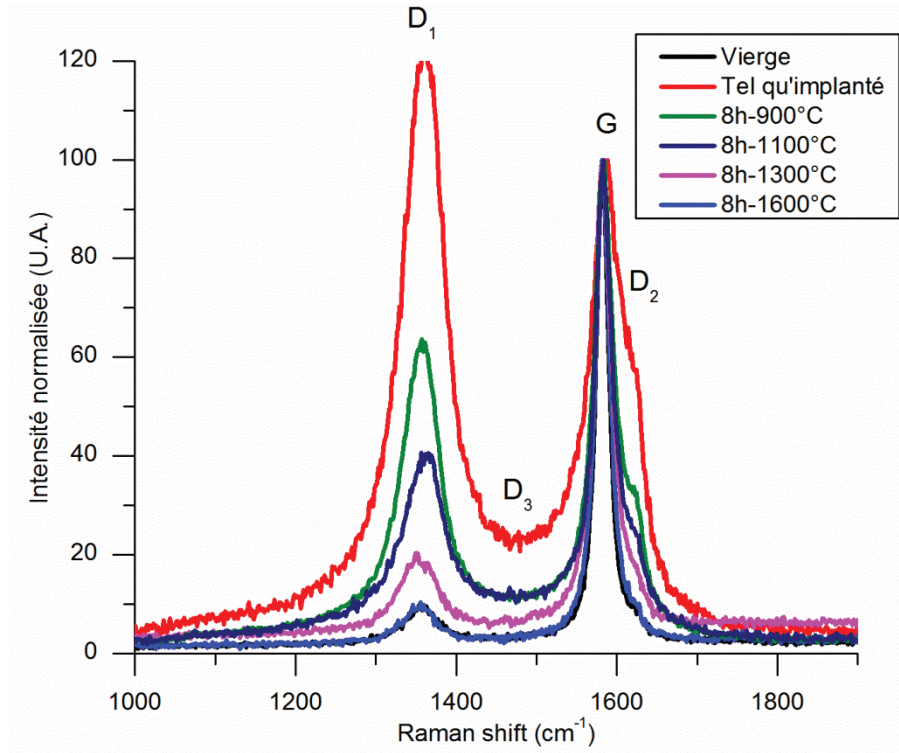


Figure 2 - 33 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) d'échantillons implantés (fF) recuits sous atmosphère inerte entre 900 °C et 1600 °C pendant 8 h.

Nous observons sur cette figure une importante diminution de l'intensité des différentes bandes de défauts et un affinement de la bande G dans le cas des spectres des échantillons recuits à 900 °C, 1100 °C et 1300 °C. Le spectre de l'échantillon recuit à 1600 °C se superpose avec le spectre du graphite nucléaire vierge. A 1600°C, le graphite retrouve un état de structure similaire à celui du graphite vierge.

Les valeurs de la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM G) et du rapport I_{D1}/I_G sont reportées sur le Tableau 2 - 11.

Echantillon (fF)	FWHM G (cm ⁻¹)	I_{D1}/I_G
900 °C	27,2±1,0	0,31±0,02
1100 °C	26,9±1,0	0,29±0,02
1300 °C	26,9±0,9	0,22±0,02
1600 °C	23,8±1,0	0,13±0,02

Tableau 2 - 11 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM G) et du rapport I_{D1}/I_G pour des échantillons (fF) recuits à 900 °C et 1600 °C.

Dans ce tableau, nous observons que la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM G) et le rapport I_{D1}/I_G sont stables entre 900 °C et 1300 °C, et diminuent légèrement entre 1300 °C et 1600 °C. Les valeurs après un recuit à 1600 °C sont très proches de celles d'un graphite nucléaire vierge (Chapitre 2.I.4.a).

3. Conclusion

En conclusion, nous avons montré que le relâchement en chlore implanté se stabilise autour de 33 % entre 600 °C et 1100 °C. Il augmente à partir de 1300 °C et il est total vers 1450 °C. La libération du chlore s'accompagne de la restructuration du graphite et, à 1600°C le graphite a retrouvé un état de structure similaire à celui du graphite vierge.

IV. Influence de l'état de structure du graphite sur le comportement du chlore

L'objectif de cette partie est de comparer le comportement du chlore dans des échantillons (FF) de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 avec celui des échantillons (fF) afin de déduire l'influence d'un état initial déstructuré sur son relâchement.

1. Mobilité du chlore dans du graphite nucléaire très déstructuré

Les échantillons (FF) recuits pendant 8 h dans une gamme de températures comprises entre 250 °C et 1600 °C, ont été analysés par RBS (He^+ ; 2 MeV). La Figure 2 - 34 représente les profils de chlore obtenus après traitements des spectres RBS par SIMNRA.

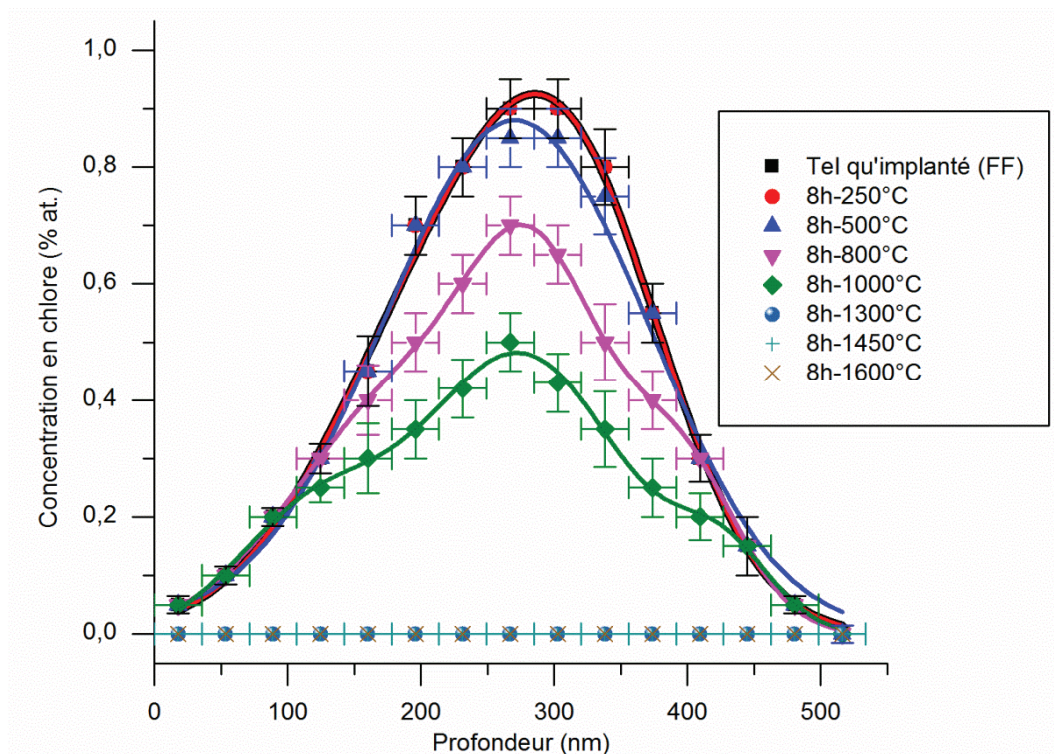


Figure 2 - 34 : Profils de concentration du chlore, obtenus par RBS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (FF) et recuits à 250 °C, 500 °C, 800 °C, 1000 °C, 1300 °C, 1450 °C et 1600 °C pendant 8 h. Les courbes en trait plein permettent de guider l'œil.

Le Tableau 2 - 12 présente les valeurs du parcours projeté R_p , de la largeur à mi-hauteur FWHM et de l'aire pour les profils de concentration en chlore des échantillons tel qu'implanté (FF) et recuits.

Température	FWHM (nm)	R_p (nm)	Aire (%at.nm)
Tel qu'implanté (FF)	162±36	285±18	176±27
250 °C	162±36	285±18	176±27
500 °C	197±36	285±18	172±40
800 °C	-	-	138±15
1000 °C	-	-	101±15
1300 °C	-	-	0
1450 °C	-	-	0
1600 °C	-	-	0

Tableau 2 - 12 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du R_p et de l'aire des profils de concentration en chlore pour les échantillons tel qu'implanté (FF) et recuits à 250 °C, 500 °C, 800 °C, 1000 °C, 1300 °C, 1450 °C et 1600 °C pendant 8 h.

La Figure 2 - 34 et les données du Tableau 2 - 12 montrent que les profils de concentration du chlore des échantillons tel qu'implanté (FF) et recuit pendant 8 h à 250 °C se superposent. A partir de 800 °C, les profils ne sont plus quasi-gaussiens. Leur aire diminue fortement et à 1300 °C tout le chlore a été relâché.

Les pourcentages de relâchement ont été calculés à partir des différences d'aires entre les profils de chlore avant et après traitement thermique. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 2 - 13.

Température (°C)	Relâchement en chlore (%)
250	0±0
500	2,4±0,6
800	21,7±2,4
1000	42,5±6,4
1300	100%
1450	100%
1600	100%

Tableau 2 - 13 : Relâchement en chlore en fonction de la température et du temps de recuit dans le cas d'échantillons (FF) d'empilement de SLA2 et recuits à 250 °C, 500 °C, 800 °C, 1000 °C, 1300 °C, 1450 °C et 1600 °C pendant 8 h.

Pour des échantillons (FF), le relâchement du chlore augmente à partir de 500 °C et atteint 100 % dès 1300 °C. En comparant ces valeurs de relâchement à celles mesurées pour des échantillons (fF) (Chapitre 2.II.1 et III.1), nous observons que l'évolution du comportement du chlore avec la température dépend de l'état de structure initial.

2. Evolution de l'état de surface et de la structure du graphite

Nous avons suivi l'évolution de l'état de surface des échantillons par microscopie électronique à balayage et de la microstructure du graphite et par microspectrométrie Raman.

La Figure 2 - 35 représente les micrographies MEB de l'échantillon (FF) et recuit à 1600 °C.

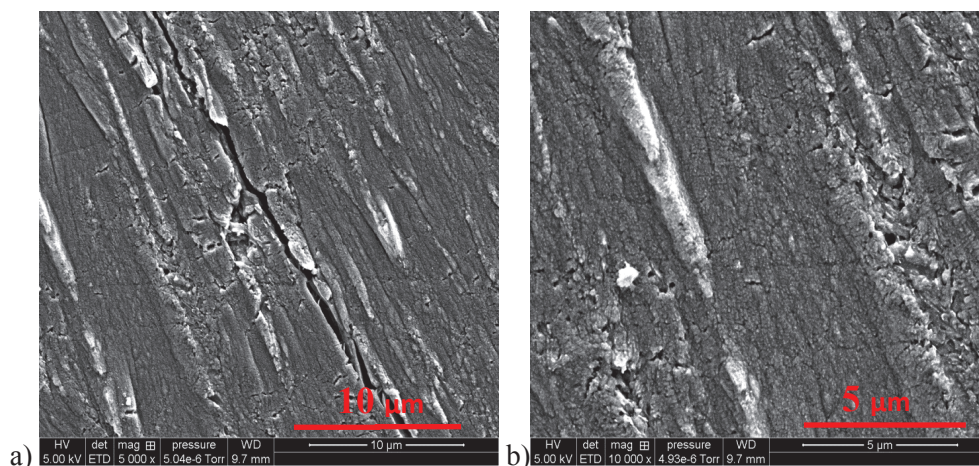


Figure 2 - 35 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de l'échantillon (FF) et recuit à 1600°C pendant 8 h.

En comparant les micrographies de l'échantillon recuit à 1600 °C à celles d'échantillons tel qu'implanté à forte fluence (FF) (Chapitre 2.I.4.d), on constate que la surface a conservé une texture rugueuse et que les cristallites paraissent toujours fragmentées mais elles semblent s'aligner selon une direction préférentielle.

La Figure 2 - 36 représente les spectres Raman des échantillons (FF) après traitement thermique dans une gamme de température comprise entre 250 °C et 1600 °C.

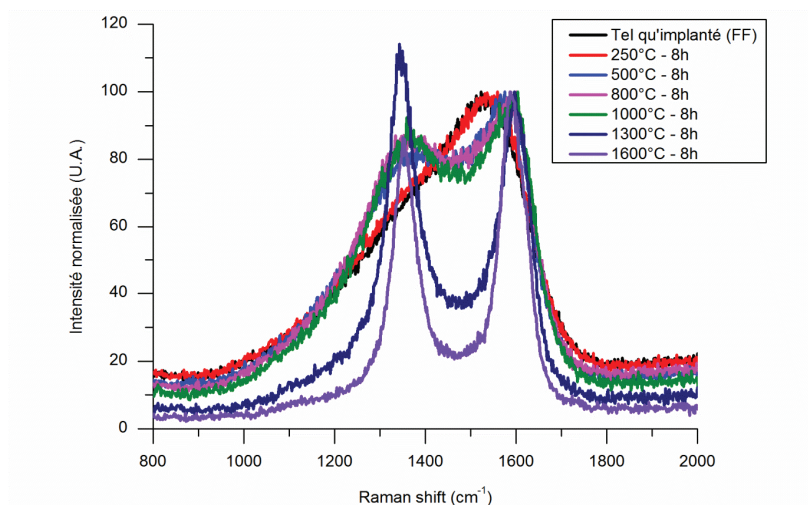


Figure 2 - 36 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) d'échantillons (FF) de graphite tel qu'implanté et recuits sous atmosphère inerte dans une gamme de températures comprises entre 250 °C et 1600 °C pendant 8 h.

Les spectres Raman des échantillons de graphite (FF) se caractérisent par une diminution de l'intensité de la bande de défaut D₃ lorsque la température croît. A partir de 1300 °C, les bandes D₁ et G sont bien définies, ce qui permet de déconvoluer les spectres associés et d'en extraire les valeurs de FWHM G et de I_{D1}/I_G. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 2 - 14. De manière générale, on note qu'une restructuration du matériau a lieu à partir de 500 °C (contrairement à 200°C pour des échantillons (fF)) et qu'elle s'accélère fortement au-delà de 1000 °C.

Echantillon (FF)	FWHM G (cm ⁻¹)	I _{D1} /I _G
1300 °C	79,9±2,9	1,18±0,05
1600 °C	59,6±1,5	1,10±0,09

Tableau 2 - 14 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM G) et du rapport I_{D1}/I_G pour des échantillons (FF) recuits à 1300 °C et 1600 °C.

Dans ce tableau, nous observons que la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM G) et le rapport I_{D1}/I_G diminuent entre 1300 °C et 1600 °C ce qui témoigne d'une restructuration des échantillons. Cependant, ces valeurs sont très supérieures à celles obtenues pour des échantillons (fF) (Chapitre 2.III.2) et ne se rapprochent pas de celles du graphite nucléaire vierge (Chapitre 2.I.4.a).

V. Discussion et conclusion

Dans la littérature, M.R. Ammar et al. [Ammar 2013] ont représenté l'évolution structurale du graphite sous l'effet du traitement thermique d'une part (graphitisation) et de l'implantation ionique en ³⁷Cl d'autre part, cette implantation étant menée à température ambiante ou à des températures variant entre 200 et 600°C. Les données de ces auteurs ont été retracées sur la Figure 2 - 37. Sur cette figure, la droite rouge en trait plein représente l'évolution de FWHM G en fonction de I_{D1}/I_G lors du processus de graphitisation. Ces paramètres diminuent au cours de la graphitisation. La droite rouge en tirets représente quant à elle l'évolution de ces deux paramètres à la fois lorsque la fluence d'implantation augmente d'une part (fluence maximale 5x10¹⁴ at.cm⁻²) et, pour une fluence donnée, lorsque la température augmente. Les pentes de ces deux droites sont différentes et montrent de ce fait que l'évolution de l'état de structure des échantillons lors des processus de graphitisation et d'implantation se déroule selon deux régimes ou processus distincts. Néanmoins dans les deux cas, lorsque la température augmente, les valeurs de FWHM G et I_{D1}/I_G se rapprochent de celle d'un échantillon bien graphitisé.

Nous avons rajouté sur cette figure les valeurs de FWHM G et I_{D1}/I_G correspondant à l'échantillon vierge ainsi que celles correspondant aux échantillons (fF) tel qu'implanté et recuits entre 200 °C et 1600 °C (en noir) et celles des échantillons (FF) recuits à 1300 °C et 1600 °C (en bleu).

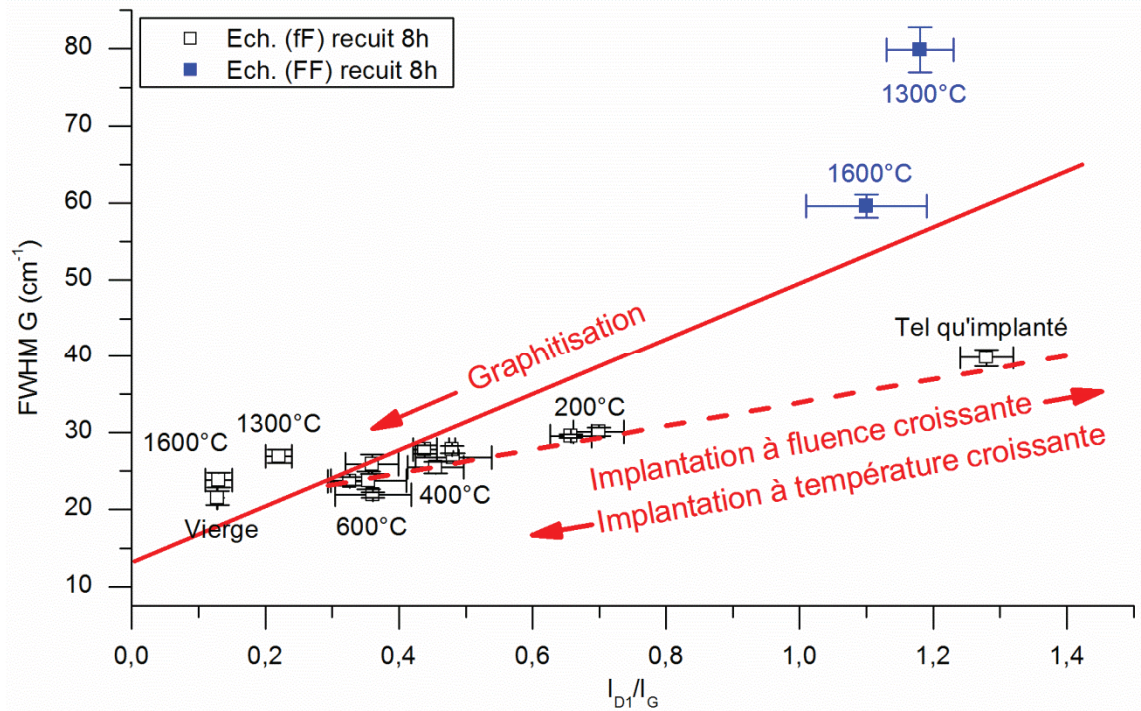


Figure 2 - 37 : Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction du rapport des intensités des bandes D_1 et G pour des échantillons (fF) (en noir) et (FF) (en bleu) recuits pendant 8 h. Les droites rouges en trait plein et en tiretés proviennent des travaux de M.R. Ammar et al. [Ammar 2013].

Cette figure montre que les valeurs des échantillons (fF) sont alignées sur la droite correspondant à l'implantation. Par ailleurs, le point correspondant au recuit à 1600 °C se superpose à celui de l'échantillon vierge. On en déduit qu'il est possible de regraphitiser des échantillons (fF) dans ce domaine de température. En revanche, les points représentant les échantillons (FF) recuits à 1300 °C et 1600 °C sont très écartés du point représentatif de l'échantillon vierge. Pour ces échantillons, il est donc impossible de retrouver l'état de structure originel. Cette différence de comportement peut s'expliquer par le fait que la nanostructure du graphite est peu affectée par l'implantation à faible fluence alors que l'implantation à forte fluence détériore fortement la nanostructure qui tend vers un état quasi-amorphe. Cela se traduit sur les spectres Raman par la conservation de structures sp^3 à l'issue du recuit à 1600 °C. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par F. Salver-Disma et al. [Salver-Disma 1999] sur des graphites broyés mécaniquement. Ces auteurs ont montré que lors du broyage, la structure tripériodique et la microtexture lamellaire du graphite pouvaient être perdues, ce qui rend impossible toute graphitisation ultérieure. En effet, la longueur des Unités Structurales de Bases (USB) diminue suite à la fragmentation des cristallites et leur orientation devient également aléatoire. Les auteurs ont montré que, même en recuisant les échantillons à 2800 °C, on ne retrouve pas la structure d'origine.

Essayons maintenant de décrire plus en détail le processus de regraphitisation des échantillons (fF) et son lien avec le relâchement du ^{37}Cl . La Figure 2 - 38 représente le pourcentage de relâchement de ^{37}Cl en fonction de la température pour des échantillons (fF) recuits pendant 8 h à différentes températures. Nous y avons également ajouté les pourcentages de relâchement mesurés par C-E. Vaudey [Vaudey 2010] au cours de sa thèse pour des recuits de 4 h.

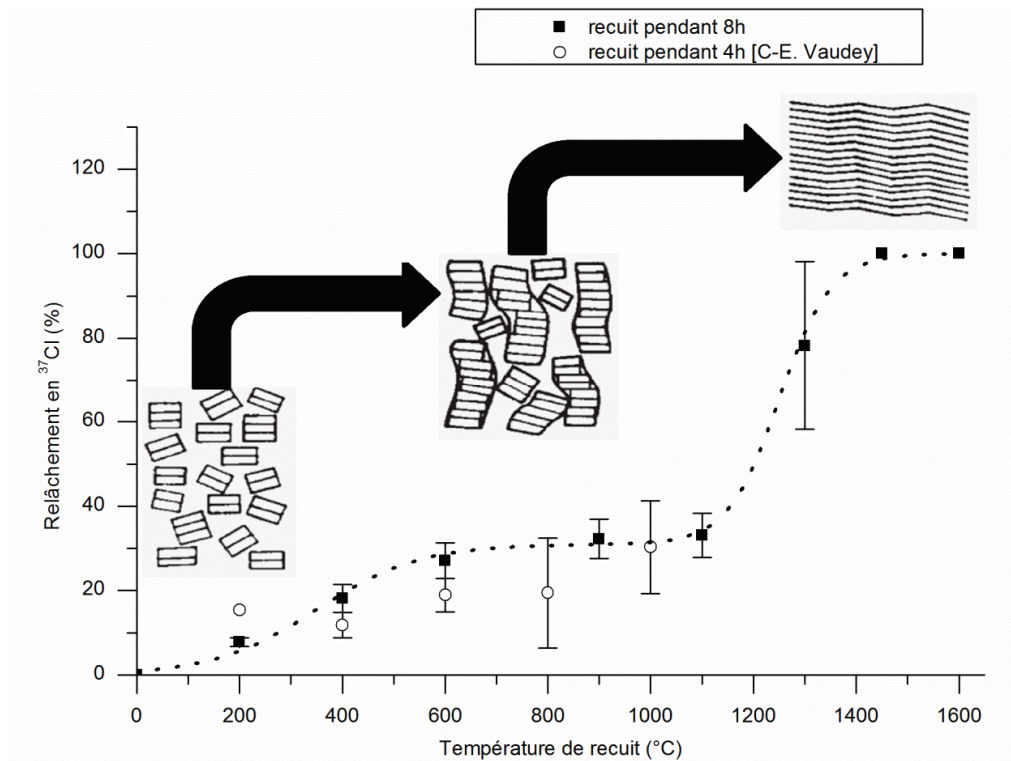


Figure 2 - 38 : Evolution du pourcentage de relâchement en ^{37}Cl en fonction de la température du traitement thermique pour des recuits de 4 h et 8 h et pour des échantillons (fF) [Rouzaud 1983; Vaudey 2010]. La courbe en pointillé permet de guider l'œil.

Cette figure peut être divisée en deux zones. Tout d'abord, entre 0 et 1200 °C, le relâchement de chlore tend à se stabiliser entre 30 et 35 %. Ensuite, au-delà de 1200 °C, il augmente fortement pour atteindre 100 %. Nous avons ajouté sur cette figure les étapes de restructuration de matériaux carbonés graphitisables proposées par J-N. Rouzaud et al [Rouzaud 1983]. Ces auteurs montrent que le processus de graphitisation se déroule par étapes successives. En dessous de 1200 °C, les USB présentes au départ s'associent face à face pour former des colonnes déformées. Ensuite, au delà de 1200°C, les colonnes coalescent pour former des plans étendus froissés et déformés.

Cette figure montre qu'il existe une corrélation entre les étapes de relâchement du chlore et celles du processus de graphitisation. Rappelons que le chlore est majoritairement lié au carbone et relâché sous forme d'acide chlorhydrique (HCl). De l'ambiante à 1200 °C, la première étape de relâchement pourrait correspondre à la migration du chlore situé au niveau des surfaces des « cristallites » (ou domaines cohérents) présents dans les grains. Au dessus de 1200 °C, lors de la reconstruction progressive des plans graphènes, le chlore situé dans les « cristallites » (ou domaines cohérents) devient mobile. Ce processus peut être rapproché de celui décrit par H. Atsumi et al. [Atsumi 1996; Atsumi 2003; Atsumi 2011] pour la migration de l'hydrogène dans le graphite nucléaire. Cet auteur propose deux sites de piégeage principaux caractérisés par deux enthalpies différentes : un site de basse énergie situé à la surface des cristallites et un site de plus haute énergie correspondant à de l'hydrogène situé à l'intérieur des cristallites au niveau de liaisons pendantes. Nos résultats semblent confirmer la présence de deux sites de piégeage du chlore, c'est pourquoi, par analogie avec la représentation de H. Atsumi et al., nous avons représenté les différentes localisations des atomes de chlore sur la Figure 2 - 39. Sur cette figure, on distingue un site de basse énergie duquel le chlore est facilement dépiégé puis relâché au travers des porosités et un site de plus haute énergie qui requiert de plus hautes températures afin de permettre le dépiégeage du chlore et sa diffusion entre les plans graphènes.

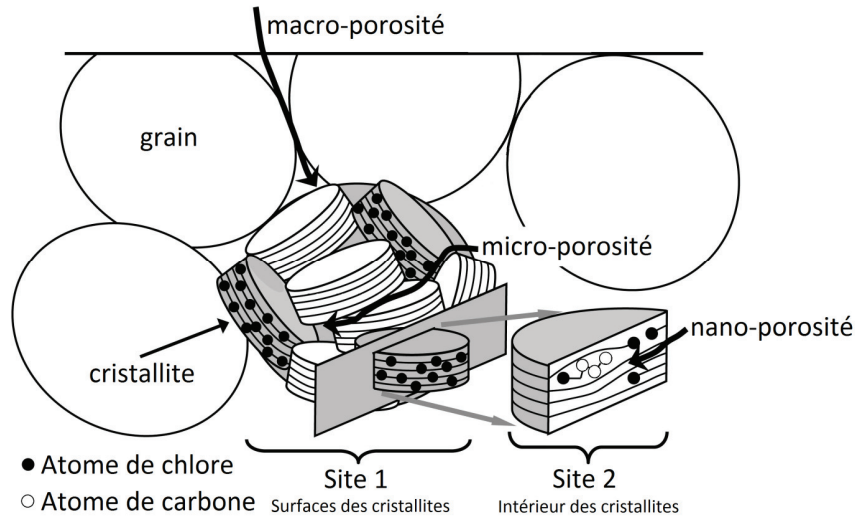


Figure 2 - 39 : Localisations des atomes de chlore dans le graphite nucléaire (Site 1 et 2), inspiré par le modèle de transport de l'hydrogène dans les matériaux graphités proposé par H. Atsumi et al. [Atsumi 2011].

Discutons maintenant de l'influence de l'état de structure initial du graphite sur le relâchement du ^{37}Cl . La Figure 2 - 40 permet de comparer les relâchements mesurés dans le cas des échantillons (FF) (initialement très déstructurés) à ceux des échantillons (fF) (initialement peu déstructurés). Les points noirs représentent les échantillons (fF) et les points rouges les échantillons (FF). Les traits en tiretés représentent les domaines d'incertitudes respectifs autour de ces valeurs.

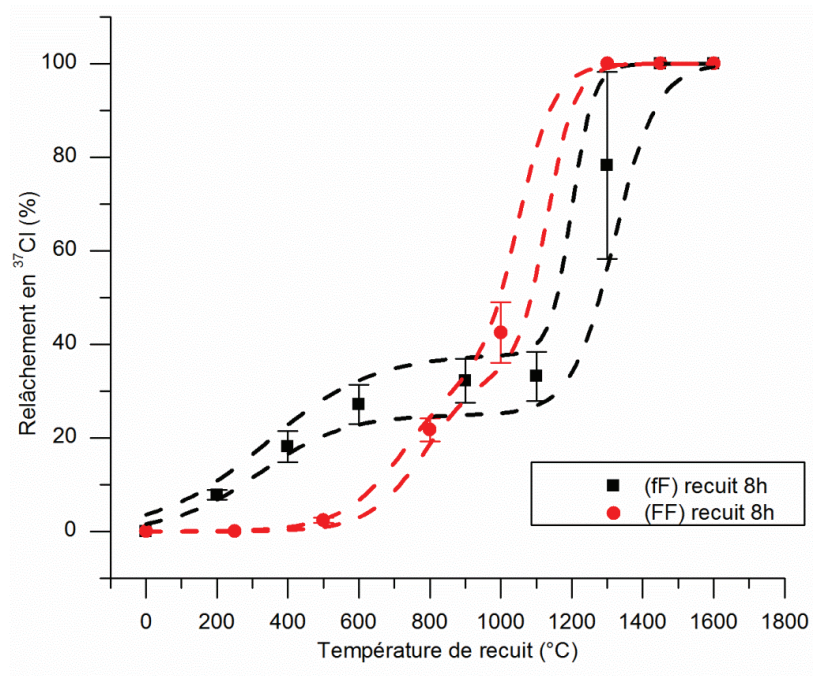


Figure 2 - 40 : Evolution du pourcentage de relâchement en ^{37}Cl en fonction de la température du traitement thermique pour des recuits et pour des échantillons (fF) et (FF). Les courbes en tiretés, correspondant aux domaines d'incertitudes des relâchements des échantillons (fF) et (FF) en fonction de la température, permettent de guider l'œil.

Cette figure montre que les courbes de relâchement ne se superposent pas, en particulier dans la gamme de températures inférieures ou égales à 800 °C, où le relâchement de chlore est plus faible pour des échantillons (FF). Cet écart pourrait s'expliquer par la différence du mode de restructuration entre des échantillons (fF) et (FF), qui se traduit notamment par l'évolution de l'intensité de la bande D₃. La Figure 2 - 41 et la Figure 2 - 42 représentent respectivement l'évolution du pourcentage relatif de la bande D₃ de l'échantillon recuit par rapport au tel qu'implanté et du relâchement en fonction de la température de recuit pour les échantillons (fF) et (FF).

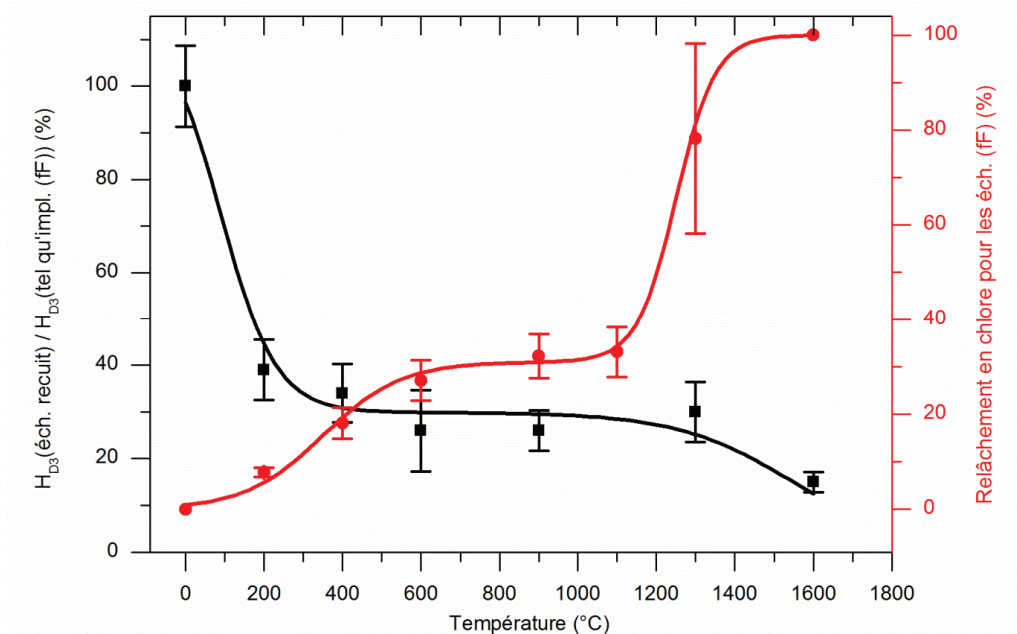


Figure 2 - 41 : Evolution de la hauteur de la bande D₃ et du relâchement en fonction de la température de recuit pour des échantillons (fF). Les courbes en trait plein permettent de guider l'œil.

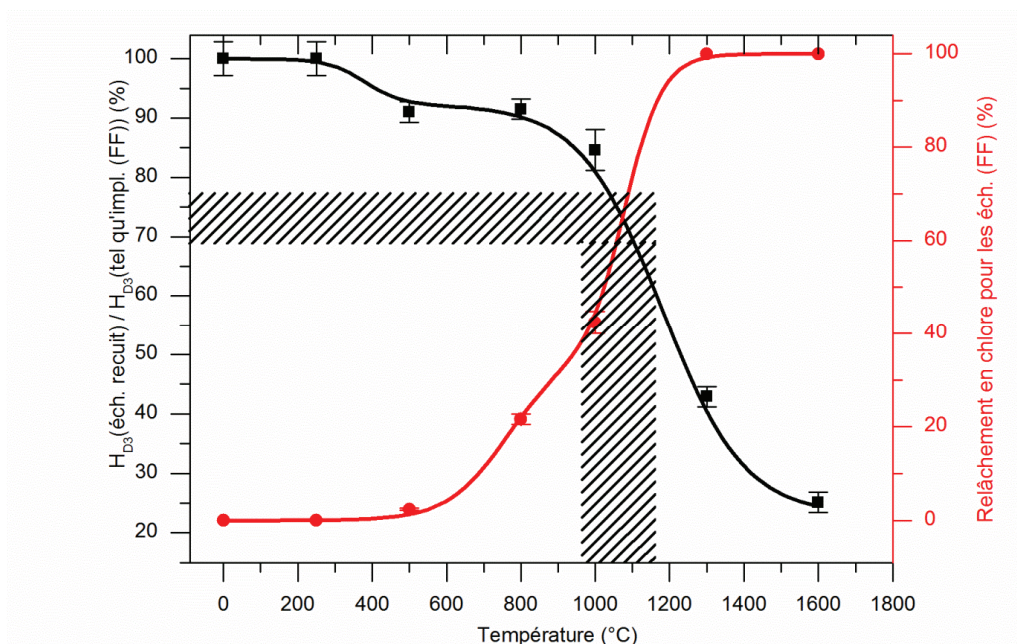


Figure 2 - 42 : Evolution de la hauteur de la bande D₃ et du relâchement en fonction de la température de recuit pour des échantillons (FF). Les courbes en trait plein permettent de guider l'œil.

Sur ces deux figures, il apparaît que le relâchement en ^{37}Cl est lié à la diminution relative de la hauteur de la bande D_3 des échantillons recuits par rapport à l'échantillon tel qu'implanté. Dans le cas d'échantillons (fF), cette diminution est très forte dès 200 °C, se stabilise entre 600 °C et 1300 °C puis décroît pour atteindre la valeur de l'échantillon vierge à 1600 °C. En revanche, dans le cas d'échantillons (FF), le rapport diminue faiblement jusqu'à 1000 °C environ puis décroît brusquement jusqu'à 1600 °C. La zone de transition entre les deux régimes correspondrait aux points d'inflexions des deux courbes. Elle se situerait dans la zone que nous avons représentée en hachurés sur la Figure 2 - 42. Cette zone correspond à une diminution comprise entre 20 et 35 % de la valeur de H_{D_3} initiale à des températures comprises entre 1000 °C et 1150 °C.

Sachant que la diminution de H_{D_3} est liée à la disparition des atomes de carbone hybridés sp^3 au profit d'atomes de carbone sp^2 (reformation de cycles aromatiques), on comprend que le nombre de liaisons disponibles pour la fixation du chlore diminue également. En conséquence, celui-ci est relâché.

Il est intéressant de noter que pour les échantillons (fF), qui restent graphitisables, la correspondance entre la variation relative de H_{D_3} et celle du relâchement est remarquable (Figure 2 - 41). Ces évolutions peuvent être corrélées aux températures de dépiégeage du chlore autour de 300°C et de 1100°C.

En réacteur, le graphite est plus ou moins déstructuré, selon les zones considérées, et sa température ne dépasse pas 500 °C, dans des conditions normales. Or en considérant l'ordre de grandeur de la constante cinétique de relâchement de l'étape lente estimée autour de 10^{-7} s^{-1} , on calcule que la totalité du chlore est relâchée au bout de 2,5 ans environ de fonctionnement des réacteurs UNGG. Ce résultat n'est pas en accord avec les mesures de concentration en ^{36}Cl réalisées sur des graphites irradiés [Petit 2011; Poncet 2013]. Pour expliquer ces différences, on peut émettre les hypothèses suivantes :

- la constante de l'étape lente a été estimée pour des temps de recuit ne dépassant pas 50 h. Cette seconde étape pourrait être suivie par une troisième étape encore plus lente, caractérisée par une constante beaucoup plus petite.
- la cinétique associée à la deuxième étape correspond au relâchement du chlore « faiblement lié », et à sa migration le long des cristallites (ou domaines cohérents) et au travers des microporosités du graphite. Dans ce cas, les deux premières étapes se distingueraient par le fait qu'elles mobiliseraient un chlore plus ou moins accessible, situé proche des pores ouverts pour la première étape ou bien nécessitant une migration préalable au travers de pores plus petits lors de la deuxième étape. Dans ce cas, des températures supérieures ou égales à 1200°C seraient nécessaires pour mobiliser la fraction de chlore présente à l'intérieur des cristallites, comme cela a été proposé plus haut.
- Enfin, on ne peut pas exclure un apport extérieur de chlore renouvelé tout au long de la période de fonctionnement des réacteurs UNGG. Il pourrait provenir d'impuretés du caloporteur lui-même mais plus probablement avoir été introduit lors des périodes de maintenance. Dans ce cas, il serait plus abondant proche des pores ouverts.

Par ailleurs, la comparaison du relâchement entre les échantillons (fF) et (FF) montrent que le chlore présent dans des zones du graphite fortement irradiées et déstructurées, est probablement moins aisément relâché. Par conséquent, la température n'explique pas à elle seule les différences entre la teneur en chlore explicative calculée dans l'inventaire radiologique des déchets graphités du CIDEN (EDF) et la teneur initiale mesurée dans les graphites d'origine [Petit 2011]. De ce fait, les effets globaux de l'irradiation sont probablement déterminants et il est nécessaire d'étudier leur influence, en couplage ou non avec la température. C'est cette étude que nous présentons dans les chapitres 3 et 4.

Chapitre 3 : Comportement du chlore dans le graphite nucléaire sous irradiation

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la température avait une influence sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire. Elle entraîne une augmentation de sa mobilité qui se traduit par son relâchement. Ce relâchement est fortement lié à la restructuration du graphite. Il est possible de relâcher la totalité du chlore implanté lors de traitements thermiques en atmosphère inerte, mais uniquement dans une gamme de température supérieure à celle de fonctionnement des centrales nucléaires UNGG. En conséquence, la température n'explique pas à elle seule les différences entre la teneur en chlore explicative calculée dans l'inventaire radiologique des déchets graphités du CIDEN (EDF) et la teneur initiale mesurée dans les graphites d'origine [Petit 2011]. Il est donc nécessaire d'étudier les effets d'autres paramètres que la température. L'un des objectifs de cette thèse est d'étudier les effets de l'irradiation et de son couplage avec la température.

Comme expliqué dans le chapitre 1, du point de vue de l'irradiation, dans les réacteurs UNGG, le choc d'un neutron avec un atome de carbone de la matrice graphite entraîne son déplacement dans le réseau cristallin [Lemaignan 2003; Telling 2003; Bonal 2006]. L'énergie de cet atome de carbone dépend de celle du neutron. Pour un neutron de 10 MeV (énergie maximale d'un neutron émis par une fission nucléaire selon l'approximation analytique de Maxwell [Reuss 2003]), l'énergie maximale de l'atome de carbone déplacé lors d'un choc élastique est égale à 2,84 MeV ce qui correspond à un pouvoir d'arrêt électronique du graphite égal à 1600 keV/ μm (ou 9,52 MeV. $\text{mg}^{-1}.\text{cm}^2$) [Ziegler 1985]. Pour un neutron de 2 MeV (énergie moyenne d'un neutron émis par une fission nucléaire), l'énergie moyenne de l'atome de carbone déplacé lors d'un choc élastique est égale à 284 keV ce qui correspond à un pouvoir d'arrêt électronique égal à 700 keV/ μm (ou 4,16 MeV. $\text{mg}^{-1}.\text{cm}^2$) [Ziegler 1985]. Il est à noter que, selon le spectre de Maxwell (Chapitre 1.Figure 1 - 3), la probabilité qu'un neutron de 10 MeV soit émis lors de la fission de l'uranium est très faible. Au contraire, l'émission de neutron prompt d'une énergie de 2 MeV ou moins est majoritaire [Reuss 2003]. La gamme de pouvoir d'arrêt électronique rencontrée dans les réacteurs UNGG est donc essentiellement inférieure à 700 keV/ μm (ou 4,16 MeV. $\text{mg}^{-1}.\text{cm}^2$).

On peut ainsi schématiser les effets de l'irradiation dans un réacteur UNGG par :

- D'une part les effets des rayonnements produisant des ionisations et des excitations électroniques le long de leur parcours. Il s'agit des particules bêta moins (β^-), des photons et des atomes de carbone éjectés de leur site structural [Lemaignan 2003; Telling 2003; Bonal 2006].
- D'autre part, les rayonnements produisant des dégâts balistiques. Il s'agit principalement des neutrons et des atomes de carbone éjectés de leur site structural [Lemaignan 2003; Telling 2003; Bonal 2006].

Pour étudier l'influence de ces deux types d'interaction, nous avons choisi d'irradier sous vide avec des faisceaux d'ions de différentes natures des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 et implantés en chlore 37. Les valeurs des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire, notés S_e et S_n , sont données dans la zone implantée en chlore 37 :

- Tout d'abord des faisceaux d'ions hélium ayant une énergie de 900 keV ou de 7,5 MeV, pour lesquels les pouvoirs d'arrêt électronique, noté S_e , du graphite sont respectivement égaux à 135 keV/ μm (ou 0,80 MeV. $\text{mg}^{-1}.\text{cm}^2$) et 420 keV/ μm (ou 2,5 MeV. $\text{mg}^{-1}.\text{cm}^2$) [Ziegler 1985]. Dans ces conditions, le pouvoir d'arrêt nucléaire, noté S_n , du graphite, inférieur à 1 keV/ μm , est considéré comme négligeable [Ziegler 1985].
- Ensuite, un faisceau d'ions iode de 200 MeV pour lequel S_e du graphite est très élevé, égal à 13 MeV/ μm (ou 77,4 MeV. $\text{mg}^{-1}.\text{cm}^2$) [Ziegler 1985]. A cette énergie, S_n du graphite est inférieur à 40

keV/ μm (ou 0,24 MeV.mg⁻¹.cm²) [Ziegler 1985]. Le nombre de défauts créés dans ces conditions d'irradiation est inférieur à 0,1 dpa et sera considéré comme négligeable dans la suite de ce chapitre.

- Enfin, un faisceau d'ions carbone de 400 keV pour lequel S_e et S_n sont respectivement compris entre 400 keV/ μm (ou 2,38 MeV.mg⁻¹.cm²) et 600 keV/ μm (ou 3,57 MeV.mg⁻¹.cm²) et entre 15 keV/ μm (ou 0,09 MeV.mg⁻¹.cm²) et 30 keV/ μm (ou 0,18 MeV.mg⁻¹.cm²) [Ziegler 1985]. L'endommagement créé au cours de ces irradiations correspond à 1 dpa [Ziegler 1985] ce qui est du même ordre de grandeur que celui produit dans le graphite irradié pour une fluence neutronique de $3,4 \times 10^{14}$ n.cm⁻² ce qui correspond à 11,3 années de fonctionnement pleine puissance du réacteur SLA2 (de l'ordre de 2 – 3 dpa [Bonal 2006; Vaudey 2010]).

Le Tableau 3 - 1 récapitule l'ensemble de ces conditions d'irradiation

Irradiation aux ions :	Hélium		Iode	Carbone
Energie	900 keV	7,5 MeV	200 MeV	400 keV
S_e	420 keV/ μm	135 keV/ μm	13 MeV/ μm	400 - 600 keV/ μm
S_n	< 1 keV/ μm	< 1 keV/ μm	< 40 keV/ μm	15 - 30 keV/ μm
Déplacement par atome	négligeable	négligeable	< 0,1 dpa	1 dpa (dans la zone implantée en ³⁷ Cl)

Tableau 3 - 1 : Pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire et nombre de déplacement par atome dans la zone implantée en chlore 37 pour les irradiations réalisées avec faisceaux d'ions hélium, iode et carbone [Ziegler 1985].

La Figure 3 - 1 permet de comparer les valeurs des différents S_e calculées pour nos irradiations avec celles rencontrées dans le cœur des réacteurs UNGG et celle du seuil de création de trace dans l'HOPG [Liu 2006; Lehtinen 2011].

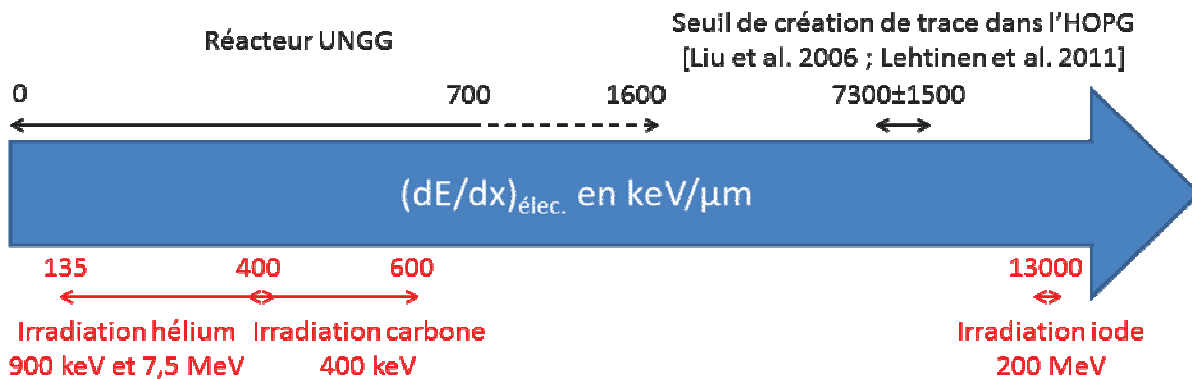


Figure 3 - 1 : Comparaison des valeurs des pouvoirs d'arrêts électroniques, exprimées en keV/ μm , du graphite pour les différents types de faisceaux d'ions utilisés pour l'étude du comportement du chlore sous irradiation avec celles rencontrées dans le cœur des réacteurs UNGG et celle du seuil de création de trace dans l'HOPG [Liu 2006; Lehtinen 2011].

Cette figure met en évidence que les irradiations aux ions hélium permettent de simuler les effets des excitations électroniques pour les basses valeurs de S_e rencontrées dans les réacteurs UNGG. La valeur très élevée du S_e lors de l'irradiation aux ions iode (13 MeV/ μm), supérieure au seuil de création de trace de l'HOPG ($7,3 \pm 1,5$ MeV/ μm (ou 0,04 MeV.mg⁻¹.cm²)), permet de maximiser les effets d'excitations électroniques, en l'absence de dégâts balistiques. L'irradiation aux ions carbone permet de

simuler le couplage entre les effets électroniques et les effets balistiques lors de l'irradiation du graphite nucléaire en réacteur.

La Figure 3 - 2 permet de comparer les valeurs des déplacements par atome calculés pour nos irradiations dans la zone implantée en chlore avec celles rencontrées dans le cœur des réacteurs UNGG.

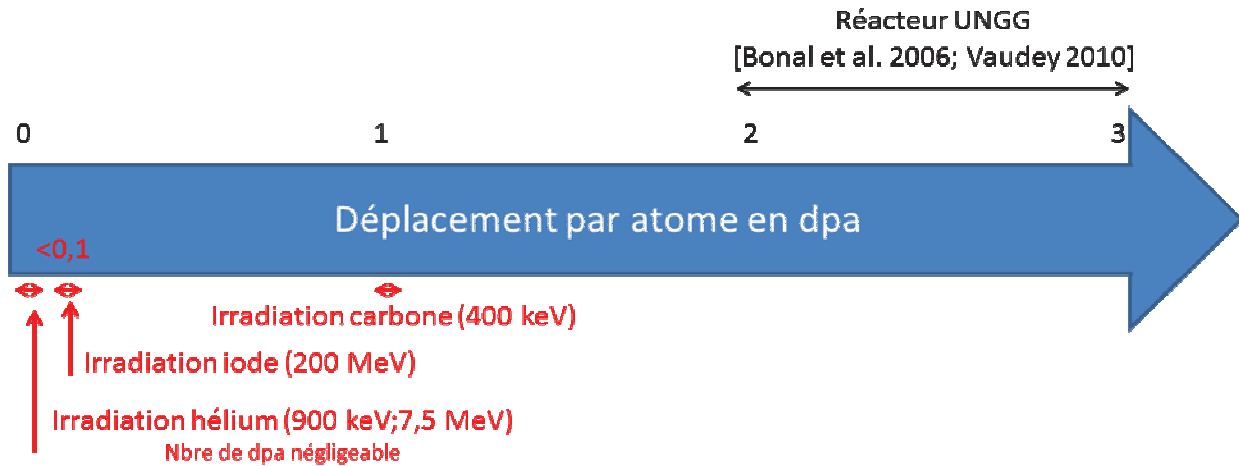


Figure 3 - 2 : Comparaison des valeurs des déplacements par atome dans la zone implantée en chlore, exprimées en dpa, pour les différents types de faisceaux d'ions utilisés pour l'étude du comportement du chlore sous irradiation avec celles rencontrées dans le cœur des réacteurs UNGG [Bonal 2006; Vaudey 2010].

Cette figure met en évidence que les irradiations aux ions hélium et aux ions iode créent un nombre négligeable ou faible de déplacements par atome. Seule l'irradiation aux ions carbone produit un endommagement du même ordre de grandeur que celui produit en réacteur.

Nous présenterons, tout d'abord, les résultats obtenus avec des irradiations aux ions hélium et aux ions iode. Ensuite, nous exposerons l'étude réalisée avec les ions carbone portant sur le couplage entre les effets électroniques et les effets balistiques. Dans tous les cas, la mobilité du chlore implanté ainsi que l'évolution de la structure et de l'état de surface du graphite ont été suivis en utilisant les moyens d'analyses déjà présentés dans le chapitre précédent (microsonde ionique, rétrodiffusion Rutherford, microspectrométrie Raman, microscopie optique et électronique à balayage). Enfin nous discuterons des effets des différents types d'endommagement sur le comportement du chlore sous irradiation.

I. Effets des excitations électroniques sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire

1. Irradiation aux ions He d'échantillon (fF) (S_e dans la gamme 135 - 420 keV/ μm)

c. Protocole expérimental

La Figure 3 - 3 représente le protocole expérimental mis en place pour cette étude.

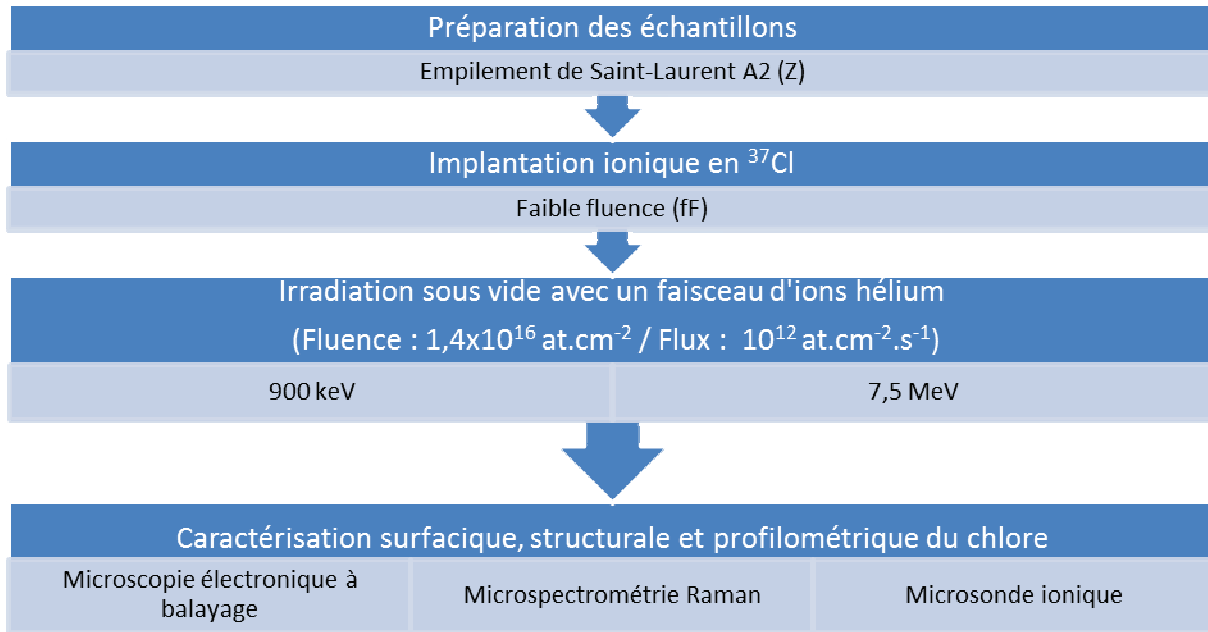


Figure 3 - 3 : Schéma du protocole expérimental pour l'étude des effets des excitations électroniques sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire dans les réacteurs UNGG.

La préparation des échantillons, l'implantation ionique et les techniques de caractérisation ayant déjà été présentées dans le chapitre 2, nous nous concentrerons sur la description de la voie de faisceau extrait et de la cellule d'irradiation utilisées au cours de ces irradiations. Le choix des conditions d'irradiation sera ensuite exposé et justifié.

i. Description de la voie de faisceau extrait

La Figure 3 - 4 présente schématiquement la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL sur laquelle a été réalisée l'irradiation aux ions hélium des échantillons de graphite nucléaire implantés en ^{37}Cl . Les équipements permettant de maintenir la voie de faisceau sous vide, de réaliser une irradiation homogène et de mesurer le courant reçu par l'échantillon dans la cellule d'irradiation sont présentés dans la suite de ce paragraphe.

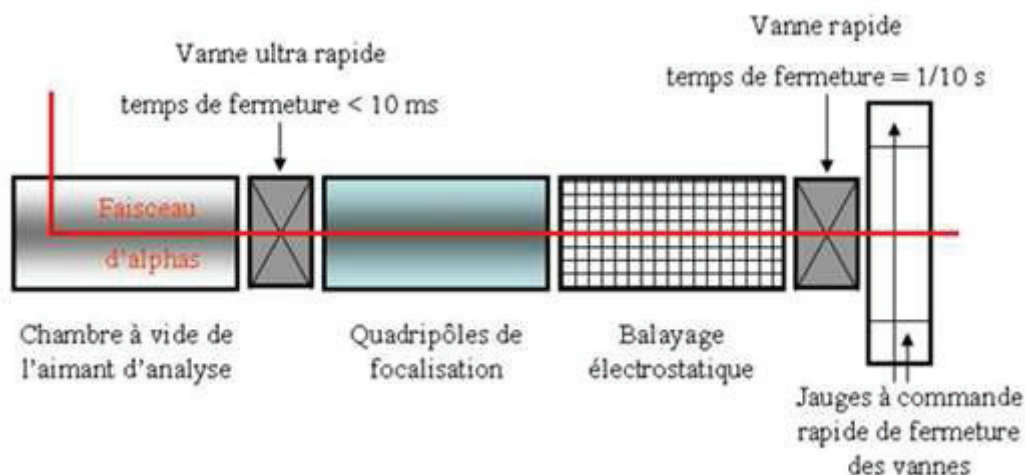


Figure 3 - 4 : Schéma de la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff de l'IPNL.

Afin de maintenir la pression résiduelle à une valeur inférieure à $10^{-7}/10^{-6}$ mbar dans la voie de faisceau extrait, celle-ci est équipée d'une pompe turbomoléculaire. Pour limiter les conséquences d'une brutale remontée de vide dans la voie, une jauge de pression à réponse rapide, placée au voisinage de la fenêtre de sortie, commande une vanne à action ultra-rapide (temps de fermeture ≈ 7 ms) positionnée six mètres en amont de la fenêtre de sortie. Cette vanne se fermera avant l'arrivée de la perturbation protégeant ainsi l'accélérateur de toute entrée d'air. Le groupe de pompage de la voie est protégé d'une éventuelle entrée d'air par une vanne rapide (temps de fermeture $\approx 0,1$ s).

Un système de balayage du faisceau permet de réaliser une irradiation homogène de la surface des échantillons. Ce système électrostatique est constitué de plaques de déflexion horizontales et verticales qui sont alimentées par des hautes tensions alternatives. Celles-ci sont réglées à l'aide des générateurs de fonctions sinusoïdales dont le choix de la fréquence et de l'amplitude permet d'assurer un balayage homogène. L'ensemble des irradiations de cette étude est réalisé avec une surface de balayage carrée de 4 mm de côté.

Au cours de l'irradiation, le courant reçu par l'échantillon est mesuré de façon indirecte juste avant la fenêtre d'extraction du faisceau à l'aide d'un "beam chopper". Il est constitué de deux fils métalliques fixés à 180 degrés l'un de l'autre, sur un bras isolé qui tourne perpendiculairement au faisceau à une vitesse constante d'environ 10 tours par seconde. Avant le début de chaque irradiation, le "beam chopper" est calibré en comparant l'intensité captée périodiquement par ses fils à celle directement mesurée sur une plaque métallique escamotable entourée d'une grille repousseuse d'électrons polarisée à 300 V.

ii. Description de la cellule d'irradiation

Un schéma de la cellule d'irradiation est présenté Figure 3 - 5. Il permet de visualiser les différentes pièces qui la composent.

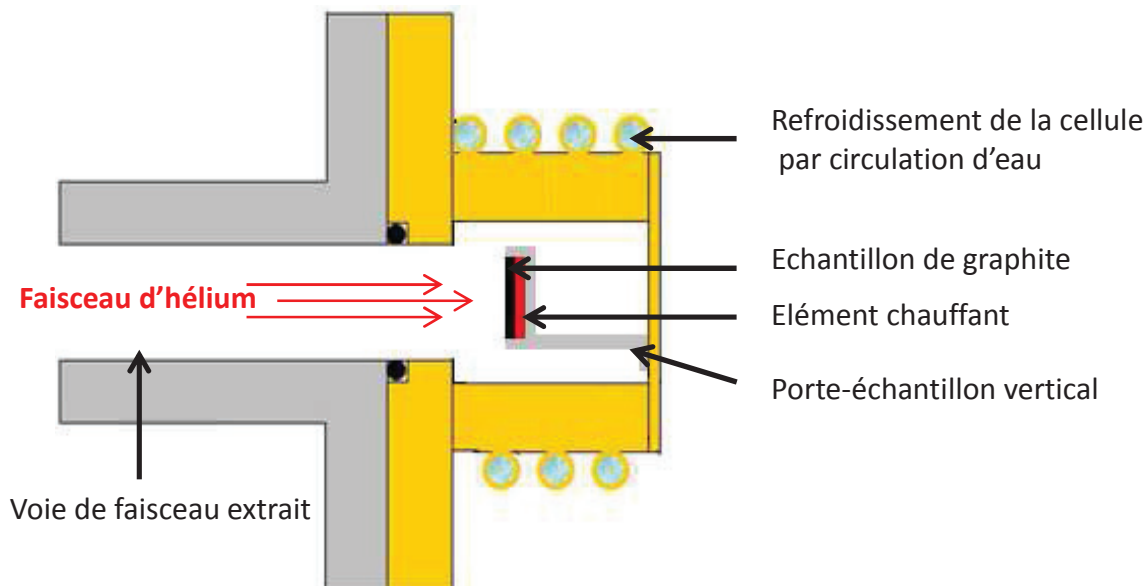


Figure 3 - 5 : Schéma de la cellule d'irradiation utilisé sur la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff de l'IPNL.

La cellule d'irradiation, utilisée pour irradier les échantillons de graphite nucléaire implantés en ^{37}Cl , a été conçue et fabriquée à l'IPNL au cours de la thèse de C-E. Vaudey [Vaudey 2010]. Sa longueur est de 4 cm et son rayon est égal à 2 cm. Un porte-échantillon a été développé pour permettre de maintenir verticalement l'échantillon irradié au centre de la cellule.

Un élément chauffant miniaturisé permet de réaliser les irradiations en chauffant ou non l'échantillon. Il a été fabriqué par la société Métaux Céramiques Systèmes Engineering (MCSE). Il mesure 2 cm de diamètre et son épaisseur est de 2 mm. Constitué de nitrure de bore pyrolytique (PBN), il présente une bonne conductivité thermique et résiste à des températures de l'ordre de 2000 °C dans des atmosphères inerte ou réductrice. D'autre part, l'inertie chimique du PBN évite toute pollution de l'échantillon solide. Le chauffage est assuré par une résistance en graphite pyrolytique au cœur de l'élément chauffant. Une alimentation électrique, placée à l'extérieur de la cellule d'irradiation permet de fournir la puissance nécessaire au chauffage de l'échantillon. Notons que la température du solide est mesurée in situ à l'aide d'un thermocouple de type K placé sur la face irradiée de l'échantillon. Un système de refroidissement permet d'éviter une élévation de la température des parois de la cellule qui risquerait d'entraîner une fonte des joints. Il s'agit de spires entourant le corps de la cellule et dans lesquelles circule de l'eau froide déminéralisée. Une plaque en or rectangulaire, trouée en son centre ($\varnothing = 0,9$ mm), permet de maintenir l'échantillon vertical et également de laisser passer le faisceau d'ions hélium jusqu'à la surface de l'échantillon.

iii. Choix des conditions d'irradiation

La Figure 3 - 6 représente les S_e et S_n du graphite en fonction de l'énergie des particules hélium.

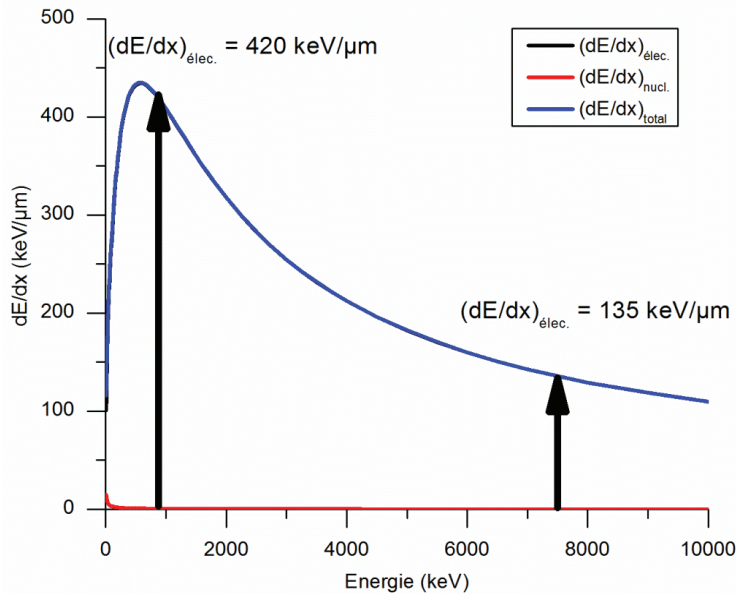


Figure 3 - 6 : Evolution des pouvoirs d'arrêt du graphite pour des ions hélium en fonction de leur énergie [Ziegler 1985].

Cette évolution montre que dans la gamme d'énergie fournie par l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL (entre 900 keV et 7,5 MeV pour un faisceau d'ions hélium), S_e varie entre 135 $\text{keV}/\mu\text{m}$ et 420 $\text{keV}/\mu\text{m}$ et S_n est négligeable. En conséquence, le pouvoir d'arrêt total du graphite pour des ions hélium correspond quasiment à celui du pouvoir d'arrêt électronique. Comme discuté précédemment, ces

valeurs correspondent aux faibles valeurs de S_e rencontrées dans les réacteurs UNGG, avec un S_n négligeable.

La Figure 3 - 7 et la Figure 3 - 8 montrent l'évolution des pouvoirs d'arrêt du graphite en fonction de la profondeur pour des ions incidents respectivement de 900 keV et 7,5 MeV [Ziegler 1985].

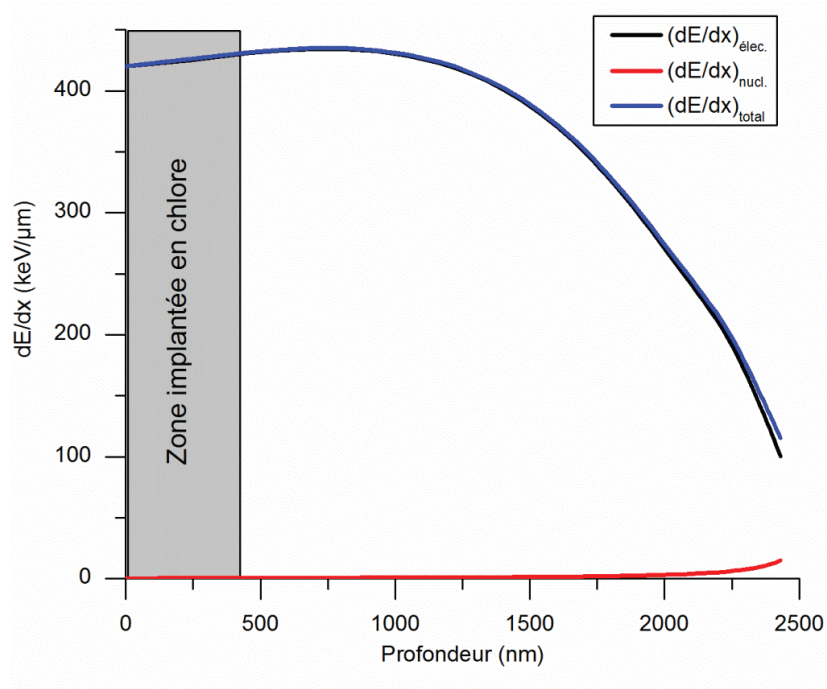


Figure 3 - 7 : Evolution des pouvoirs d'arrêt du graphite pour des ions hélium de 900 keV en fonction de la profondeur [Ziegler 1985].

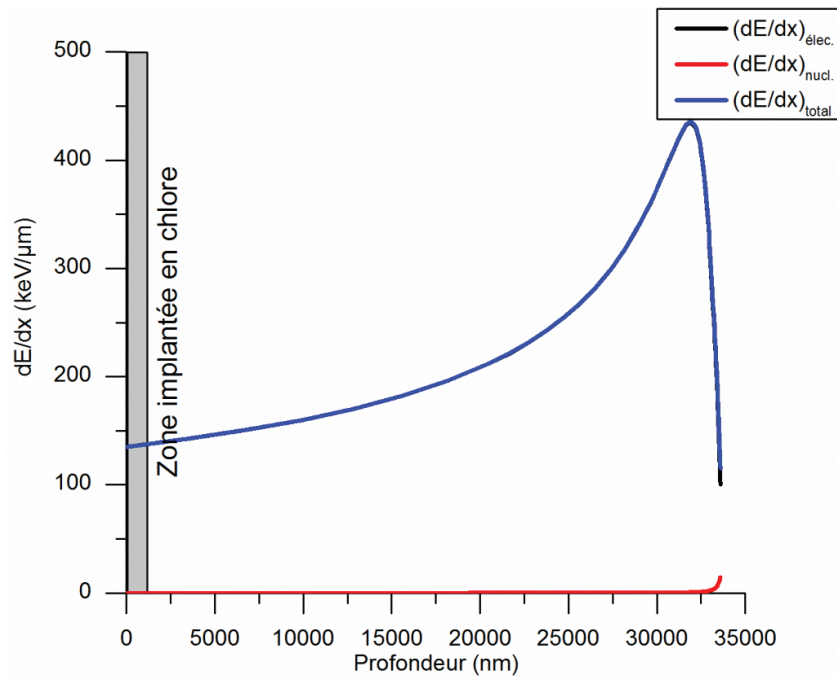


Figure 3 - 8 : Evolution des pouvoirs d'arrêt du graphite pour des ions hélium de 7,5 MeV en fonction de la profondeur [Ziegler 1985].

Ces figures montrent que, dans la zone implantée en chlore (400 nm de profondeur), le S_e est respectivement de 420 keV/ μm et 135 keV/ μm pour des ions incidents de 900 keV et 7,5 MeV.

D'autre part, nous avons également étudié les effets d'un couplage entre les excitations électroniques et la température. Pour cela, les irradiations aux ions hélium ont été réalisées soit à température ambiante soit à 500 °C. Trois échantillons de graphite nucléaire implantés en ^{37}Cl ont été irradiés sous vide avec un faisceau d'ions hélium (2 échantillons à 900 keV avec des He^+ et 1 échantillon à 7,5 MeV avec des He^{2+}). Le Tableau 3 - 2 résume les conditions d'irradiation.

Particule	Energie	$(dE/dx)_{\text{élec.}}$	$(dE/dx)_{\text{nucl.}}$	Temps d'irradiation	Intensité de faisceau	Température d'irradiation
He^+	900 keV	420 keV/ μm			25 nA	ambiante
He^+	900 keV	420 keV/ μm	négligeable	4 h	25 nA	500 °C
He^{2+}	7,5 MeV	135 keV/ μm			50 nA	500 °C

Tableau 3 - 2 : Résumé des conditions opératoires des irradiations aux ions hélium réalisées sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL.

Pour toutes les irradiations, la fluence était de $1,4 \times 10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$ et le flux de $9,8 \times 10^{11} \text{ He.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

d. Mobilité du chlore implanté (fF)

La Figure 3 - 9 présente les profils moyens de concentration en ^{37}Cl des échantillons (fF) après irradiation, ainsi qu'un profil de référence correspondant à un échantillon tel qu'implanté (fF)

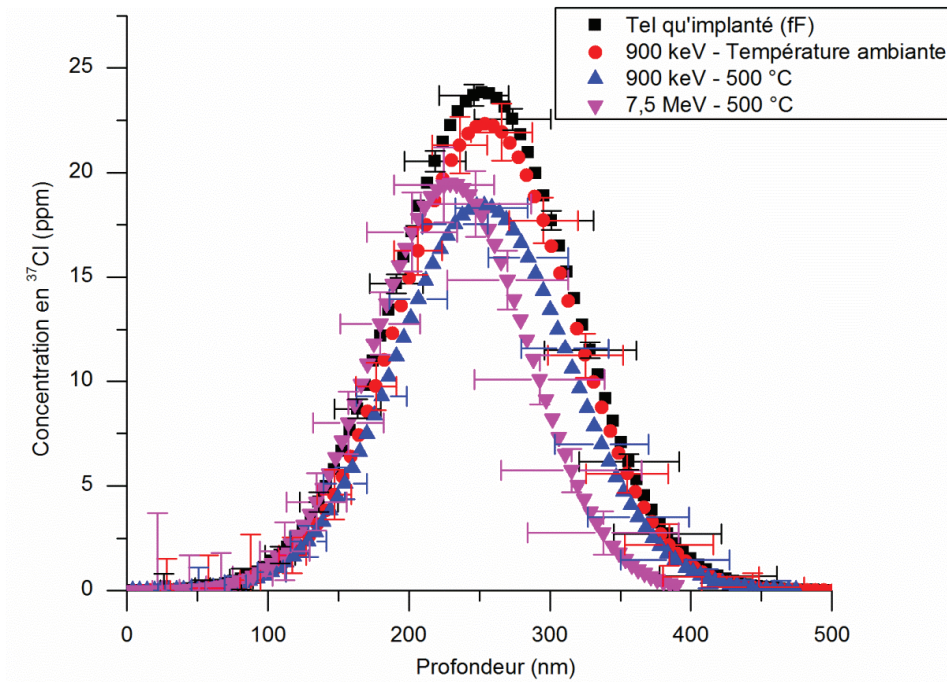


Figure 3 - 9 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (fF) et irradiés à température ambiante et à 500 °C avec des faisceaux d'ions hélium d'énergie respective 900 keV et 7,5 MeV.

Le Tableau 3 - 3 présente les valeurs des parcours projetés R_p , de la largeur à mi-hauteur FWHM et de l'aire pour tous les profils moyens de concentration en ^{37}Cl présentés sur la figure précédente.

Température d'irradiation	Energie des ions He	FWHM (nm)	R_p (nm)	Aire (ppm.nm)
Tel qu'implanté (fF)	Non irradié	125±50	252±25	3750±130
Température ambiante	900 keV	121±42	254±21	3380±490
500 °C	900 keV	122±46	252±23	2670±530
500 °C	7,5 MeV	109±44	230±22	2810±350

Tableau 3 - 3 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du parcours projeté R_p et de l'aire des profils moyens de concentration en ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implanté (fF) et irradiés à température ambiante et à 500 °C avec des faisceaux d'ions hélium d'énergie respective 900 keV et 7,5 MeV.

La Figure 3 - 9 et les données du Tableau 3 - 3 montrent que les valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM et du parcours projeté R_p de tous les profils sont identiques aux incertitudes près. De plus, le profil moyen de concentration en ^{37}Cl après irradiation à température ambiante se superpose au profil moyen tel qu'implanté (fF) aux incertitudes près. D'autre part, pour les échantillons irradiés à 500 °C, nous observons une diminution significative de l'aire des profils par rapport à celle du profil moyen tel qu'implanté (fF). Bien que légèrement décalés l'un par rapport à l'autre, ces deux profils sont confondus aux incertitudes près. En conclusion, le chlore est relâché sous irradiation.

A partir de l'aire de chaque profil moyen de concentration du chlore, le pourcentage de relâchement en ^{37}Cl au cours de l'irradiation a été calculé. Les valeurs du relâchement en ^{37}Cl de chaque échantillon irradié sont données dans le Tableau 3 - 4.

Energie des ions He	Température d'irradiation	Relâchement en ^{37}Cl (%)
900 keV	Température ambiante	9,9±1,5
900 keV	500 °C	25,1±3,4
7,5 MeV	500 °C	28,9±6,0

Tableau 3 - 4 : Relâchements en ^{37}Cl en fonction de la température et de l'énergie d'irradiation dans le cas d'échantillons de l'empilement de SLA2 tel qu'implanté (fF) et irradiés à température ambiante et à 500 °C avec des faisceaux d'ions hélium d'énergie respective 900 keV et 7,5 MeV.

Notons que les pourcentages de relâchement, pour les échantillons irradiés à 500 °C, sont de l'ordre de 27 % en moyenne, quelle que soit l'énergie du faisceau d'ions hélium utilisé. En ce qui concerne le pourcentage de relâchement de l'échantillon irradié à température ambiante, celui-ci est égal à 10 %.

La Figure 3 - 10 représente l'évolution des pourcentages de relâchement en fonction de la température d'irradiation. Sur cette figure, nous avons ajouté les pourcentages de relâchement mesurés lors de traitements thermiques d'une durée de 8 h pour des échantillons implantés avec la même fluence.

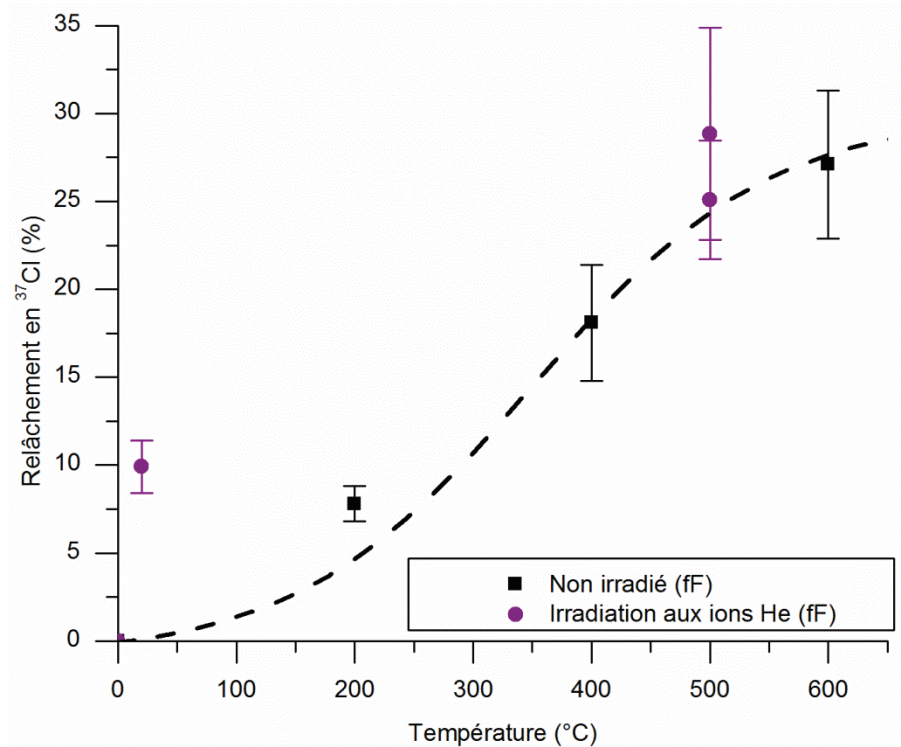


Figure 3 - 10 : Comparaison du relâchement en ^{37}Cl pour des échantillons (fF) non irradiés (traitement thermique 8 h) et irradiés avec un faisceau d'ions hélium en fonction de la température. La courbe en pointillés permet de guider l'œil.

A température ambiante, l'irradiation d'un échantillon (fF) avec un S_e égal à 420 keV/ μm a entraîné un relâchement de l'ordre de 10 %. A 500 °C, les pourcentages de chlore relâché sous irradiation, dans la gamme 135-420 keV/ μm , ne sont pas significativement différents de ceux relâchés sous l'effet de la température seule.

e. Evolution de l'état de surface et de la structure du graphite au cours des irradiations des échantillons implantés (fF)

Afin d'interpréter les résultats obtenus précédemment, nous avons étudié l'évolution de l'état de surface et de la structure des échantillons irradiés par microscopie électronique à balayage et par microspectrométrie Raman.

La Figure 3 - 11, la Figure 3 - 12 et la Figure 3 - 13 représentent les micrographies des échantillons (fF) irradiés à température ambiante et à 500 °C avec des faisceaux d'ions hélium d'énergie respective 900 keV et 7,5 MeV.

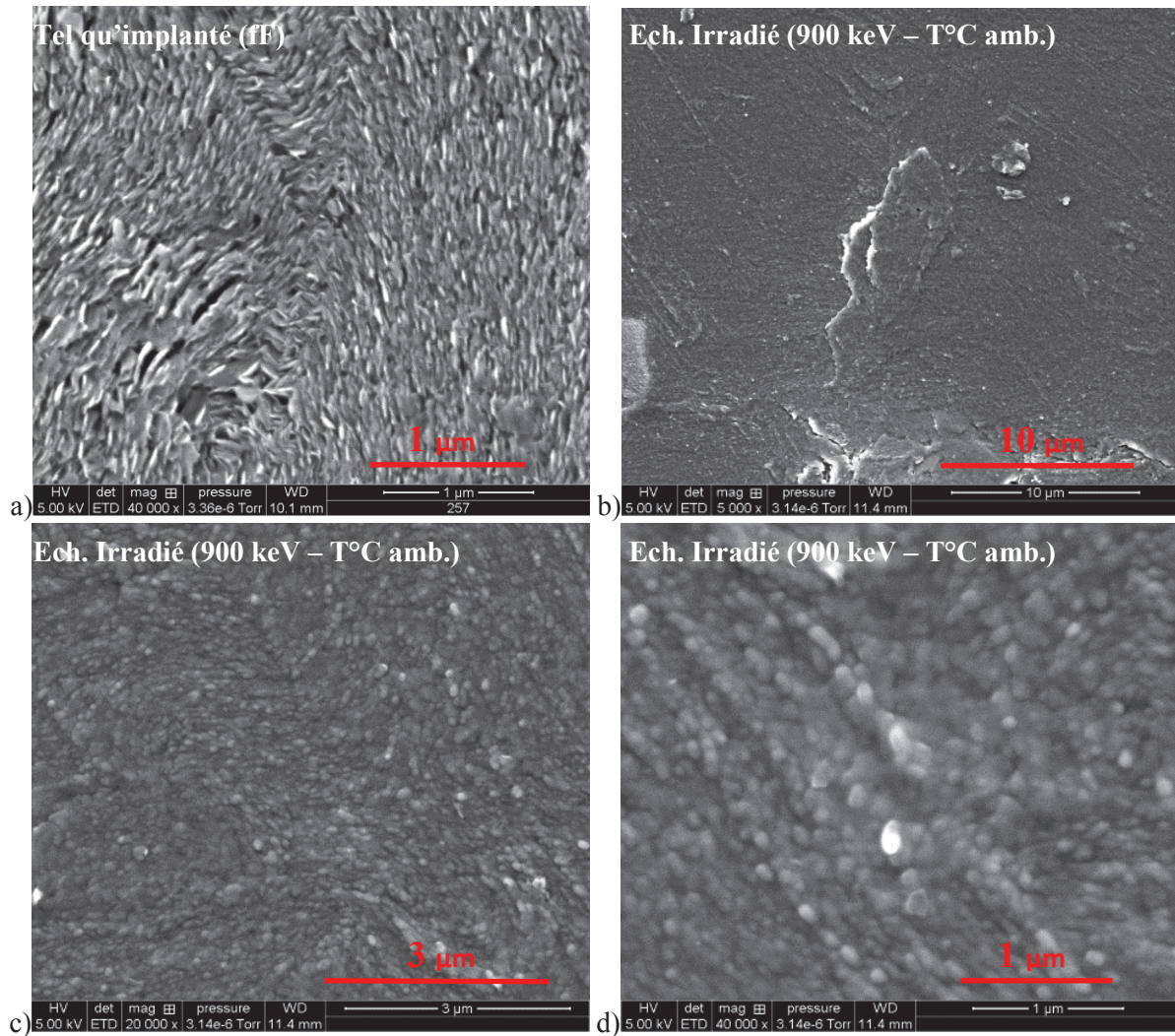


Figure 3 - 11 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon tel qu'implanté (fF) et de celle de l'échantillon irradié à température ambiante avec un faisceau d'ions hélium d'une énergie de 900 keV. (a) tel qu'implanté (fF) x 40000, (b) irradié x 5000, (c) irradié x 20000, (d) irradié x 40000.

Sur la Figure 3 - 11b, nous observons qu'à un grossissement x 5000 la surface irradiée a un aspect uniforme et homogène malgré une zone de relief au centre de l'image. Aux plus forts grossissements (x 20000 et x 40000), la surface apparaît granuleuse. Sur chacune de ces micrographies, aucun grain ou cristallite n'est observable contrairement aux micrographies de même grossissement des échantillons tel qu'implanté (fF) présentés dans le chapitre 2 (Figure 2 - 12). Ces différences d'état de surface entre échantillon tel qu'implanté (fF) et échantillon irradié à température ambiante s'expliquent par la présence d'un dépôt organique. En effet, au microscope optique nous avons observé l'apparition d'une coloration brune au niveau de la zone irradiée qui pourrait correspondre au craquage d'un polluant sous irradiation. Les cristallites du graphite nucléaire sont ainsi totalement recouvertes par cette pollution sur la zone irradiée.

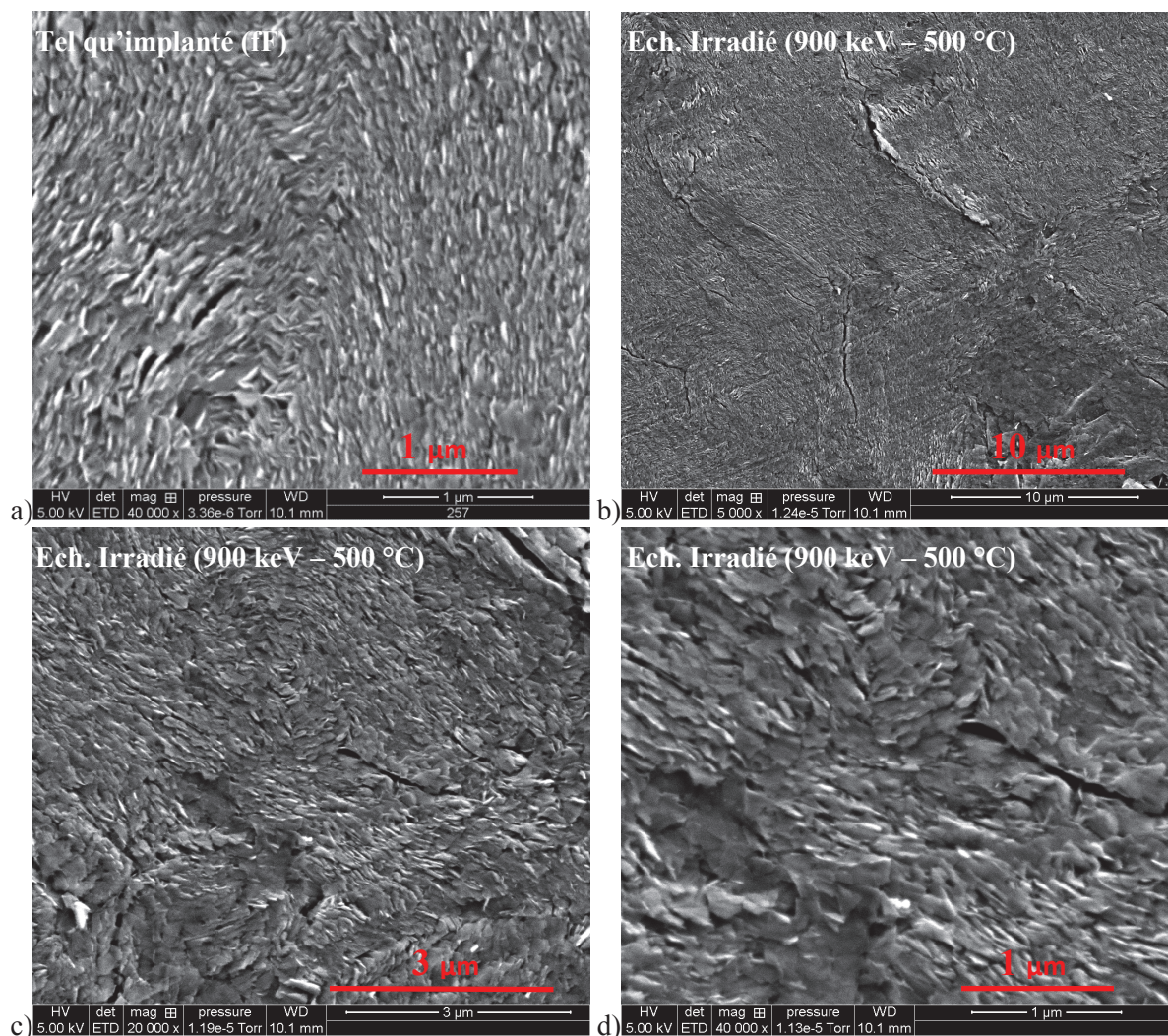


Figure 3 - 12 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon tel qu'implanté (fF) et de celle de l'échantillon irradié à 500 °C avec un faisceau d'ions hélium d'une énergie de 900 keV. (a) tel qu'implanté (fF) x 40000, (b) irradié x 5000, (c) irradié x 20000, (d) irradié x 40000.

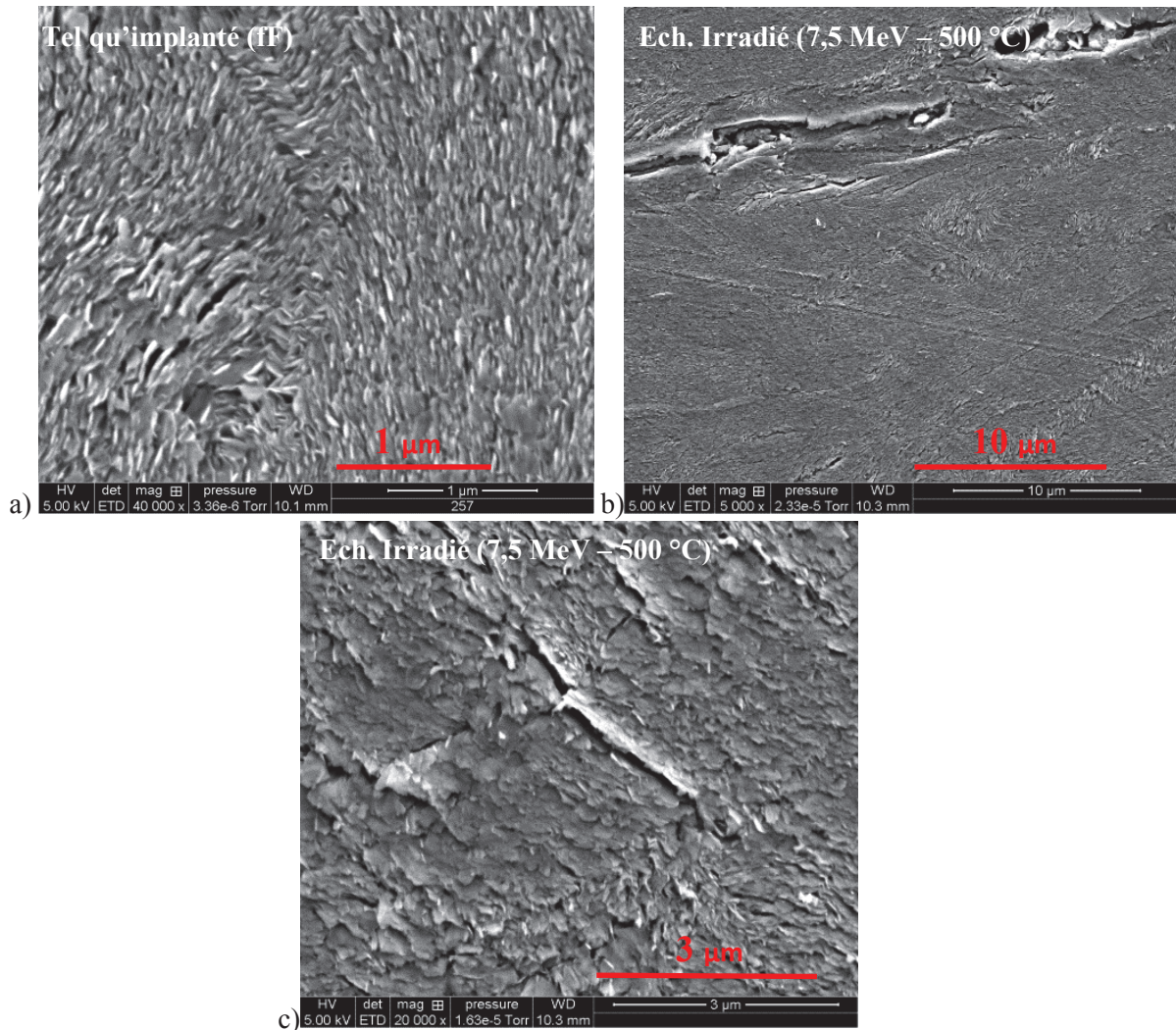


Figure 3 - 13 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon tel qu'implanté (fF) et de celle de l'échantillon irradié à 500 °C avec un faisceau d'ions hélium d'une énergie de 7,5 MeV. (a) tel qu'implanté (fF) x 40000, (b) irradié x 5000, (c) irradié x 20000.

Contrairement à la Figure 3 - 11b, nous remarquons sur la Figure 3 - 12b et la Figure 3 - 13b que les cristallites sont visibles à la surface des échantillons irradiés à 500 °C. Par ailleurs, l'observation de leur surface par microscopie optique n'a pas révélé de coloration brune dans la zone irradiée. Aucun dépôt organique ne s'est donc formé au cours de l'irradiation et de ce fait les cristallites sont encore visibles (Figure 3 - 12c). D'autre part, la comparaison de cette dernière figure avec la Figure 3 - 13a et la Figure 2 - 12 (Chapitre 2) montre que l'irradiation ne semble pas avoir affecté la morphologie des grains.

La Figure 3 - 14 représente les spectres Raman des échantillons (fF) irradiés à 500 °C avec des faisceaux d'ions hélium d'énergies respectives 900 keV et 7,5 MeV. L'analyse Raman de l'échantillon irradié à température ambiante n'a pu être réalisée en raison de la présence du dépôt mis en évidence précédemment et qui induit un phénomène de fluorescence biaisant la mesure. Il est à noter que les spectres Raman ont ici été obtenus à l'aide d'un laser d'une longueur d'onde de 785 nm contrairement aux précédents spectres obtenus avec un laser de longueur d'onde égale à 514,5 nm, en raison d'un problème technique au moment des analyses.

En conséquence, il n'est pas pertinent de déconvoluer ces spectres Raman et de les comparer avec les valeurs des différents paramètres (I_{D1}/I_G , FWHM G et H_{D3}) déterminées dans le chapitre précédent.

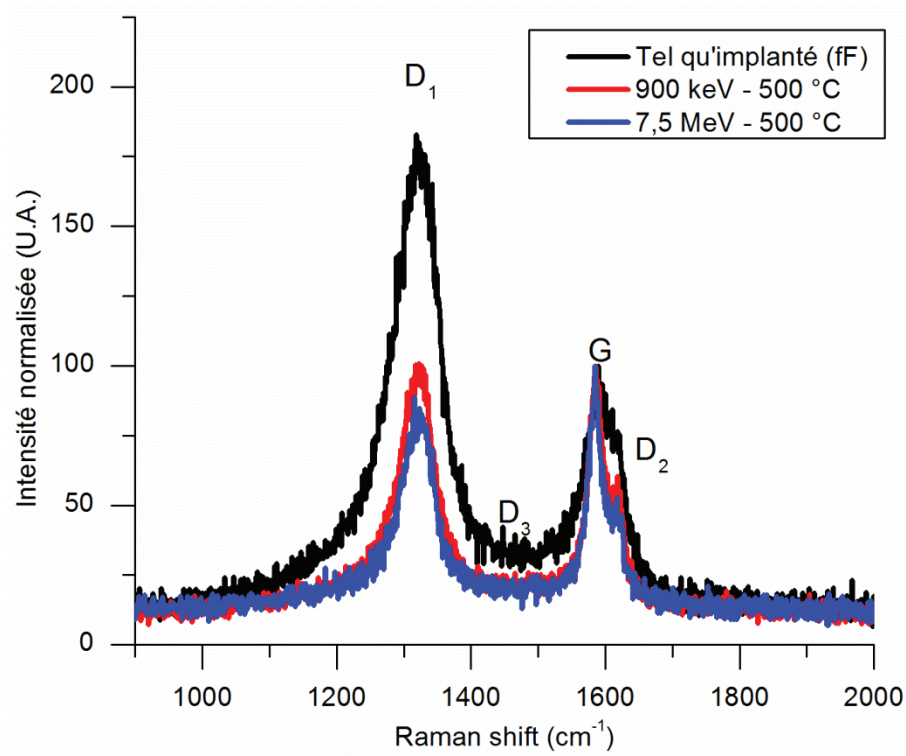


Figure 3 - 14 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 785 nm) des échantillons (fF) de graphite nucléaire issus de l'empilement de SLA2 irradiés à 500 °C avec des faisceaux d'ions hélium d'énergie respective 900 keV et 7,5 MeV.

Cette figure montre que, quel que soit le dépôt d'énergie des ions hélium incidents, les intensités des bandes de défauts, notamment celles de la bande D_1 , ainsi que la largeur à mi-hauteur de la bande G, diminuent de manière similaire. Les spectres Raman des échantillons irradiés sont quasiment superposables et témoignent d'une restructuration de même niveau. En effet, l'étude comparée de la hauteur de la bande D_3 , notée H_{D3} , montre que les valeurs des échantillons irradiés à 500 °C (27 ± 7 à 900 keV ; 25 ± 7 à 7,5 MeV) sont égales mais inférieures à celle d'un échantillon tel qu'implanté (fF) (35 ± 5). Rappelons que ces valeurs ne sont pas comparables à celles de la Figure 2 - 41 du chapitre 2 en raison de l'utilisation d'un laser d'une énergie différente.

f. Conclusion

Nous avons donc montré que l'effet des excitations électroniques dans la gamme 135-420 keV/ μm n'augmente pas significativement le relâchement en chlore par rapport aux effets de la température seule, hormis pour les données d'irradiation à température ambiante pour lesquelles il est difficile de conclure à cause du dépôt qui s'est formé. D'autre part, l'irradiation ne semble pas avoir altéré la structure initiale du graphite implanté.

2. Effets des excitations électroniques sur le comportement du chlore dans des échantillons (fF) et (FF) pour un S_e égal à 13 MeV/ μm

Afin de poursuivre cette étude dans des domaines de très forts pouvoirs d'arrêt électronique, des irradiations avec un faisceau d'ions iode de haute énergie (200 MeV) ont été réalisées au cours des mois de Mars et d'Avril 2012, suite à l'acceptation d'une demande d'expérience sur l'accélérateur Tandem de l'IPN d'Orsay.

Dans cette partie, nous décrirons le protocole expérimental mis en place pour cette étude et exposerons les résultats concernant la mobilité du chlore et l'évolution de l'état de surface et de la structure au cours de ces irradiations.

a) Protocole expérimental

Le protocole expérimental de cette étude est présenté sur la Figure 3 - 15.

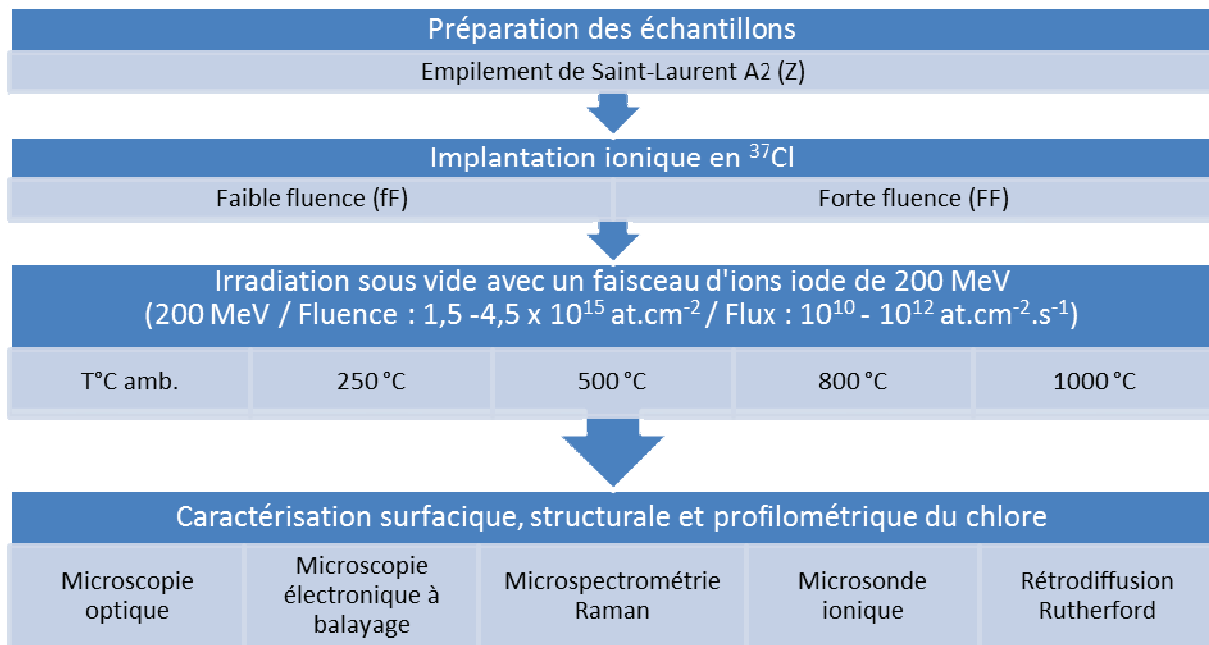


Figure 3 - 15 : Schéma du protocole expérimental pour l'étude des effets des excitations électroniques et des ionisations avec un pouvoir d'arrêt électronique très élevé.

L'accélérateur Tandem d'Orsay utilise une source HICONEX 384, qui permet de produire un faisceau d'ions lourds négatifs injectés à l'une des extrémités du tank. Les ions sont ensuite accélérés. Arrivés au centre du tank, le faisceau d'ions négatifs est épluché, en traversant une couche de gaz ou de carbone. Lors de leur passage dans cette couche, ces ions perdent des électrons, et deviennent positifs. Ils sont ensuite réaccélérés. Plusieurs cages de Faraday sont placées tout au long du trajet du faisceau, permettant un contrôle régulier de l'intensité du faisceau. De plus, un quartz est positionné juste avant la cellule d'irradiation, ce qui permet de focaliser et centrer le faisceau.

La cellule d'irradiation, conçue à l'IPNL au sein du groupe ACE en collaboration avec C. Paucelle du service accélérateur, est décrite dans la thèse de B. Marchand [Marchand 2012]. Elle est

équipée d'un système de pompage constitué d'une pompe turbomoléculaire de grand volume garantissant un vide minimum de l'ordre de 10^{-6} mbar et d'un système de chauffage permettant d'atteindre 1100 °C. Les échantillons sont chauffés par effet joule par le passage d'un courant dans une résistance en carbone pyrolytique. La puissance est délivrée par une alimentation électrique donnant la possibilité de faire varier la puissance de 30 à 250 W. La mesure de température peut se faire à l'aide de deux dispositifs différents : soit un thermocouple placé à l'arrière de la cible, soit par visée pyrométrique avec un pyromètre optique bichromatique de marque Impac avec des longueurs d'onde de 1,28 et 1,65 μm .

Le porte échantillon est constitué d'un support en nitrure d'aluminium, sur lequel sont fixées deux pattes en molybdène. La résistance en graphite pyrolytique est située sous le support. Deux cibles peuvent donc être placées sur le porte échantillon : l'échantillon à irradier et une cible d'alumine dopée en chrome permettant de visualiser le faisceau et ainsi de le focaliser.

La Figure 3 - 16 présente un schéma de la cellule d'irradiation et une photo du porte-échantillon [Gutierrez 2011].

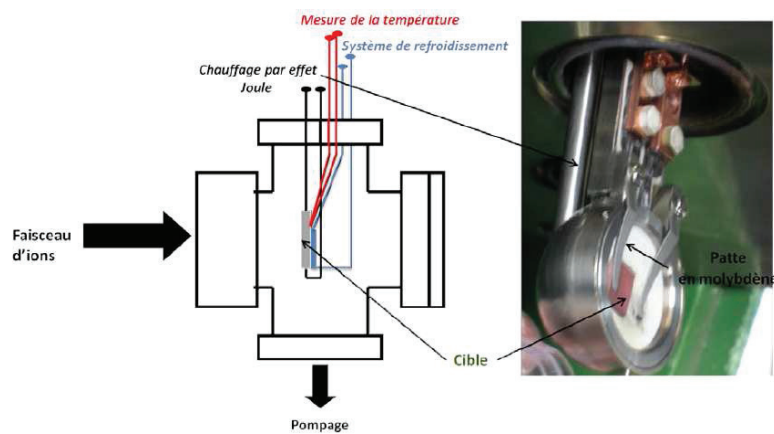


Figure 3 - 16 : Schéma de la cellule d'irradiation et photo du porte-échantillon [Gutierrez 2011].

La Figure 3 - 17 représente l'évolution des pouvoirs d'arrêt du graphite en fonction de la profondeur pour des ions iode incidents de 200 MeV [Ziegler 1985].

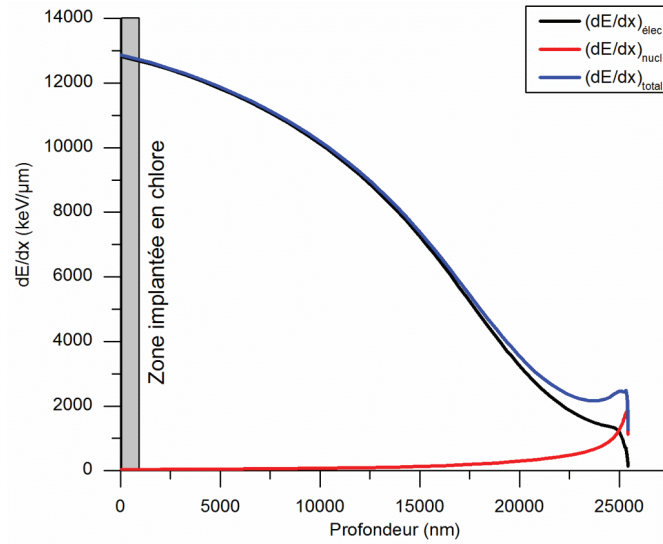


Figure 3 - 17 : Evolution des pouvoirs d'arrêt du graphite pour des ions iode de 200 MeV en fonction de la profondeur [Ziegler 1985].

Le S_e du graphite dans la zone implantée en chlore, est extrêmement élevé, égal à 13 MeV/μm alors que le S_n est négligeable. De plus, nous avons également étudié les effets du couplage entre les excitations électroniques et la température. Pour cela, les échantillons ont été irradiés dans une gamme de températures comprises entre 50 °C et 1000 °C.

Au cours des irradiations, la fluence a varié entre $1,5 \times 10^{15}$ at.cm⁻² et $4,5 \times 10^{15}$ at.cm⁻² et le flux entre 3×10^{10} at.cm⁻².s⁻¹ et 1×10^{12} at.cm⁻².s⁻¹.

b) Mobilité du chlore sous irradiation

Les échantillons (fF) et (FF) de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 ont été ainsi irradiés. La Figure 3 - 18 présente les profils moyens de concentration en ³⁷Cl des échantillons implantés (fF) après irradiation, ainsi qu'un profil de référence correspondant à un échantillon tel qu'implanté (fF). Pour mémoire, les profils de chlore obtenus après recuit seul sont montrés Figure 2-22, Figure 2-30 et Figure 2-31.

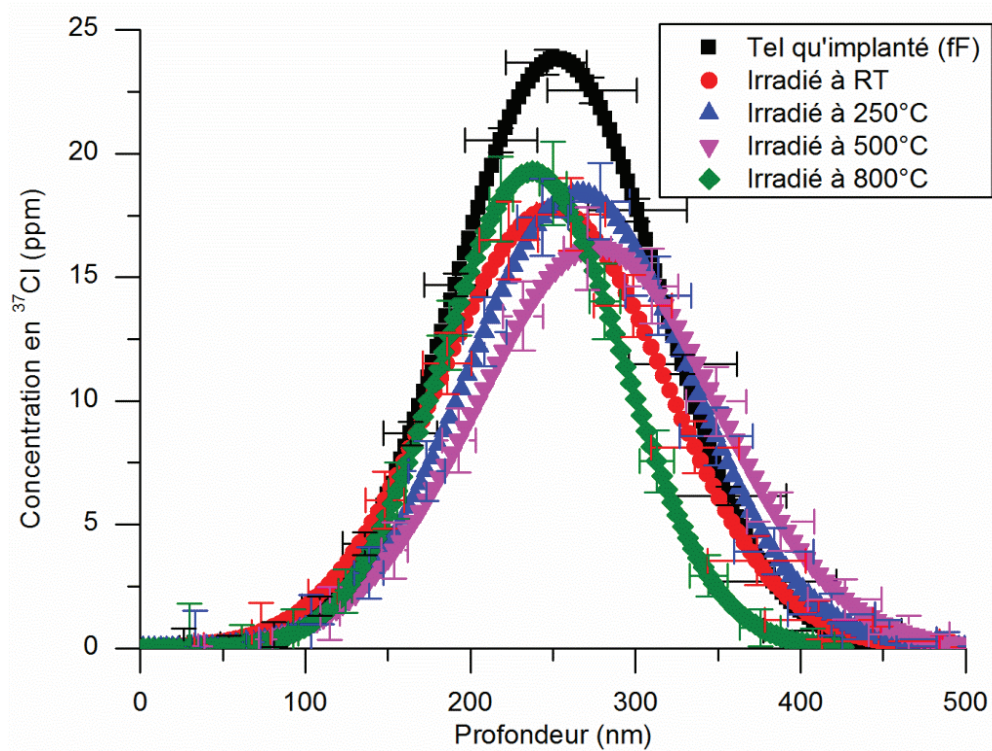


Figure 3 - 18 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de SLA2 tel qu'implanté (fF) et irradié à température ambiante, 250 °C, 500 °C et 800 °C avec un faisceau d'ions iode d'une énergie de 200 MeV.

Les échantillons (FF) irradiés ont été analysés par RBS en utilisant un faisceau d'ions hélium de 2 MeV. La Figure 3 - 19 représente les profils de chlore obtenus après traitement des spectres RBS. Pour mémoire, les profils de chlore obtenus après recuit seul sont montrés Figure 2-34.

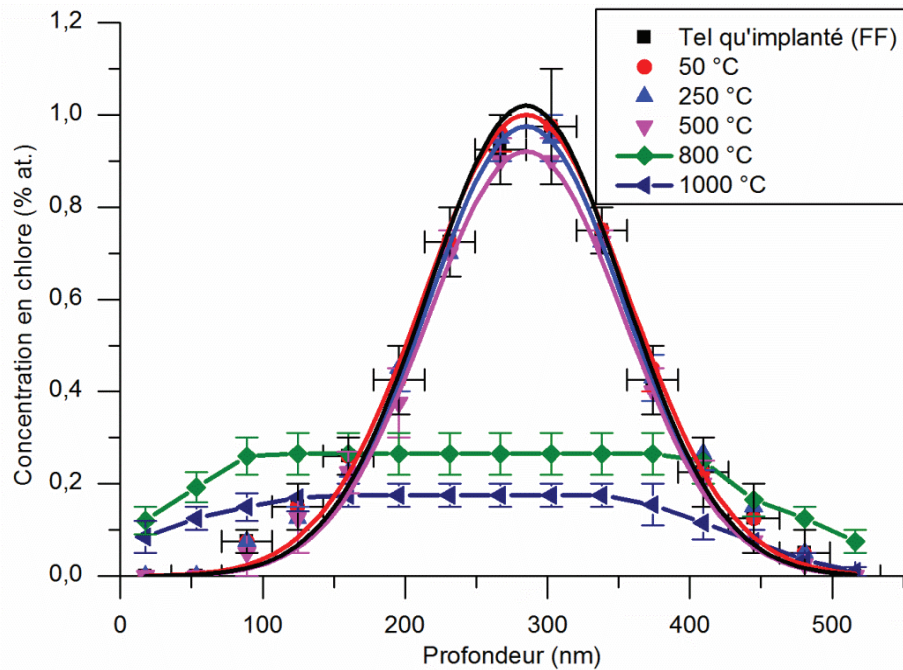


Figure 3 - 19 : Profils de concentration du chlore, obtenus par RBS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de SLA2 tel qu'implanté (FF) et irradiés à 50 °C, 250 °C, 800 °C et 1000 °C avec un faisceau d'ions iode de 200 MeV.

Le Tableau 3 - 5 rassemble les valeurs du parcours projeté R_p , de la largeur à mi-hauteur FWHM et de l'aire pour les profils de concentration en chlore des échantillons de graphite nucléaire tel qu'implanté (fF) et (FF) et irradiés avec un faisceau d'ions iode de 200 MeV à des températures de 50 °C, 250 °C, 500 °C, 800 °C et 1000 °C.

Température d'irradiation (°C)	FWHM (nm)	R_p (nm)	Aire
Tel qu'implanté (fF)	125±50	252±25	3750±130 ppm.nm
50	138±38	250±19	3060±480 ppm.nm
250	134±34	266±17	3100±510 ppm.nm
500	146±28	276±14	2970±500 ppm.nm
800	110±16	237±8	2660±450 ppm.nm
Tel qu'implanté (FF)	162±36	285±18	176±27 %at.nm
50	170±36	285±18	181±22 %at.nm
250	162±36	285±18	168±14 %at.nm
500	163±36	285±18	159±19 %at.nm
800	-	-	114±20 %at.nm
1000	-	-	68±14 %at.nm

Tableau 3 - 5 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du R_p et de l'aire des profils de concentration du ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implanté (fF) et (FF) et irradiés avec un faisceau d'ions iode de 200 MeV à des températures de 50 °C, 250 °C, 500 °C, 800 °C et 1000 °C.

En ce qui concerne les échantillons (fF), la Figure 3 - 18 et les données du Tableau 3 - 5 montrent que les valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM et du parcours projeté R_p de tous les profils sont identiques aux incertitudes près, avant et après irradiation, quelle que soit la température. Par ailleurs,

quelle que soit la température d'irradiation, les aires des profils correspondant aux échantillons irradiés sont identiques aux incertitudes près mais inférieures à l'aire de l'échantillon tel qu'implanté (fF). Ces observations traduisent le fait que le processus de migration du chlore correspond à un relâchement.

Pour ce qui est des échantillons (FF), la Figure 3 - 19 et les données du Tableau 3 - 5 montrent que les profils de concentration du chlore des échantillons irradiés à 50 °C, 250 °C et 500 °C sont confondus avec celui de l'échantillon tel qu'implanté (fF). A partir de 800 °C, les profils de concentration du chlore s'aplatissent considérablement et la diminution de leurs aires traduit un relâchement du chlore.

Le Tableau 3 - 6 donne les pourcentages de chlore relâché au cours de chaque irradiation. La Figure 3 - 20 représente l'évolution de ces pourcentages en fonction de la température d'irradiation. Sur cette figure, nous avons ajouté les pourcentages de relâchement mesurés lors de traitements thermiques d'une durée de 8 h pour des échantillons implantés avec la même fluence.

Température d'irradiation (°C)	Relâchement en ^{37}Cl (%)	
	(fF)	(FF)
50	18,2±6,4	-2,7±0,3
250	17,4±6,8	4,4±0,4
500	20,7±6,7	9,4±1,1
800	29,1±6,0	35,0±6,2
1000	-	61,1±12,1

Tableau 3 - 6 : Relâchement en ^{37}Cl en fonction de la température dans le cas d'échantillons d'empilement de SLA2 implantés (fF) et (FF) et irradiés à 50 °C, 250 °C, 500 °C, 800 °C et 1000 °C.

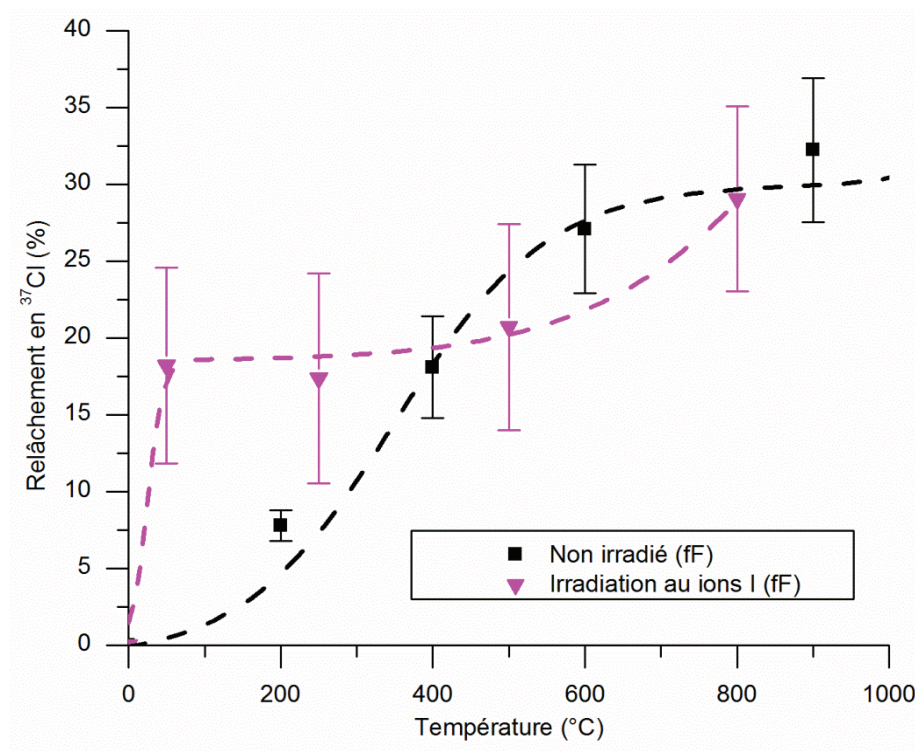


Figure 3 - 20 : Comparaison du relâchement en ^{37}Cl pour des échantillons (fF) non irradiés (traitement thermique 8 h) et irradiés avec un faisceau d'ions iode en fonction de la température. Les courbes en pointillés permettent de guider l'œil.

Jusqu'à 400 °C, l'irradiation semble promouvoir le relâchement comparativement aux traitements thermiques seuls. Au delà, la courbe de relâchement sous irradiation se confond avec celle du traitement thermique seul, aux incertitudes près.

La Figure 3 - 21 représente l'évolution des pourcentages de relâchement des échantillons (FF) en fonction de la température d'irradiation. Sur cette figure, nous avons ajouté les pourcentages de relâchement mesurés lors du traitement thermique seul d'une durée de 8 h pour des échantillons implantés avec la même fluence.

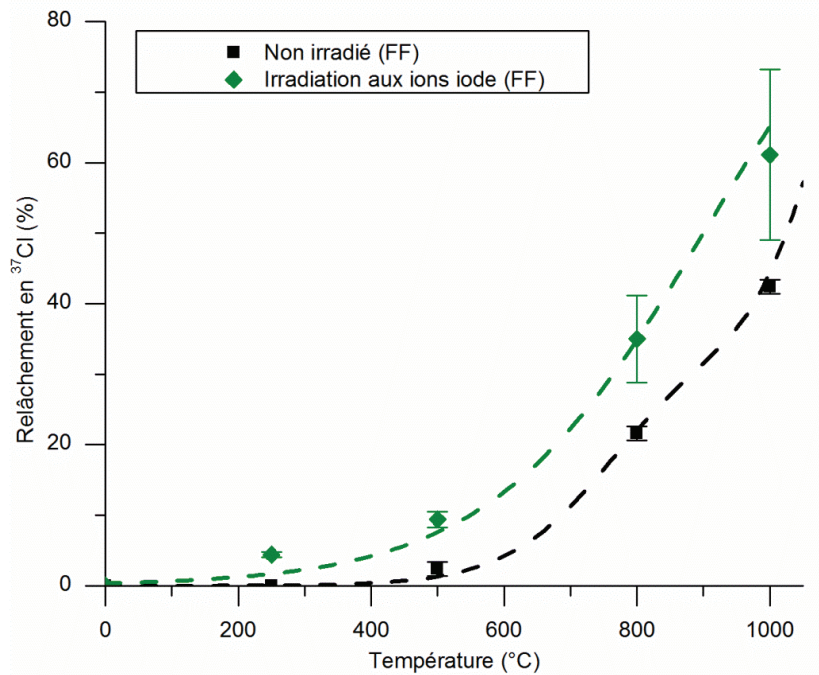


Figure 3 - 21 : Comparaison du relâchement en ^{37}Cl pour des échantillons (FF) non irradiés (traitement thermique 8 h) et irradiés avec un faisceau d'ions iode en fonction de la température. Les courbes en pointillés permettent de guider l'œil.

On observe deux évolutions parallèles du relâchement décalées en température avec des pourcentages de relâchement sous irradiation supérieurs à ceux mesurés lors de traitements thermiques.

En conclusion, nous avons montré au cours de notre étude que l'irradiation du graphite nucléaire avec un S_e égal à 13 MeV/ μm augmente le relâchement de chlore implanté. Pour des échantillons (FF), le pourcentage de relâchement sous irradiation est favorisé en dessous de 400 °C. Pour des échantillons (FF), les relâchements sous irradiation sont supérieurs au relâchement thermique pur dans toute la gamme de température étudiée.

c) Evolution de l'état de surface et de la structure du graphite au cours des irradiations

Afin d'expliquer l'augmentation du relâchement du chlore implanté observé sous irradiation avec un faisceau d'ions iode de 200 MeV, nous avons étudié l'évolution de l'état de surface et de la structure des échantillons irradiés par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et

microspectrométrie

Raman.

i. Observation microscopique de la surface des échantillons

La Figure 3 - 22 représente des images optiques prises à différents grossissements sur l'échantillon (FF) irradié à 1000 °C. La Figure 3 - 24 représente plusieurs micrographies MEB obtenues sur le même échantillon.

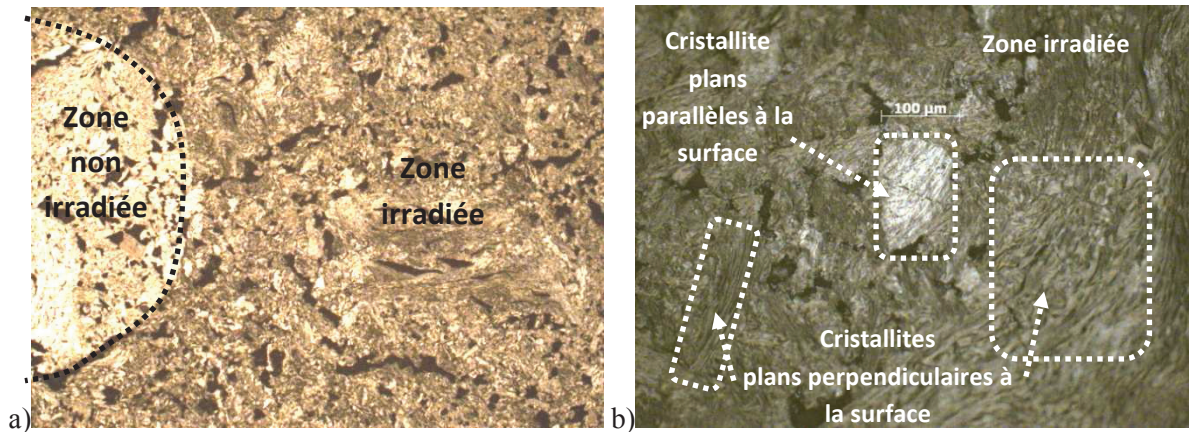


Figure 3 - 22 : Images de l'échantillon (FF) irradié à 1000 °C prises au microscope optique (a) x 5 et (b) x 20.

Nous observons sur la Figure 3 - 22a que la zone irradiée a un aspect dépoli contrairement à la zone non irradiée, à gauche, qui était protégée par la patte en molybdène lors de l'irradiation. De plus, dans la zone irradiée, la Figure 3 - 22b montre des différences d'aspect entre les cristallites. En effet, les cristallites dont les plans basaux sont parallèles à la surface de l'échantillon ont un aspect plus uniforme et ont généralement mieux résisté à l'irradiation que les cristallites dont les plans basaux sont perpendiculaires à la surface qui eux présentent des sillons. La déstructuration préférentielle des grains en fonction de leur orientation peut s'expliquer par les différences de liaisons entre les atomes de carbone. En effet, lors de l'irradiation d'un grain dont les plans graphènes sont parallèles à la surface, les ions iode vont principalement interagir avec les liaisons covalentes carbone-carbone. Au contraire, lors de l'irradiation d'un grain dont les plans graphènes sont perpendiculaires à la surface, les ions iode vont principalement interagir avec les liaisons entre les plans. Ceci est schématisé sur la Figure 3 - 23.

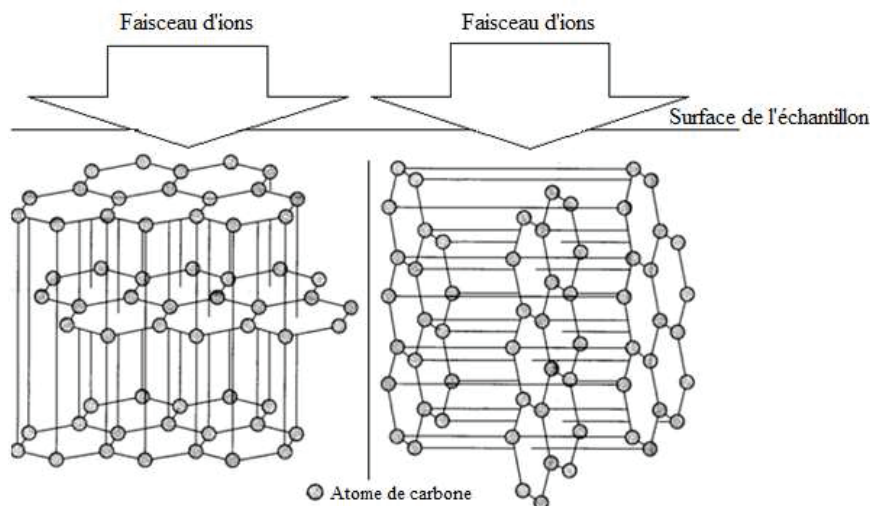


Figure 3 - 23 : Représentation de l'irradiation aux ions en fonction de l'orientation des cristallites.

Les liaisons carbone-carbone étant extrêmement fortes, elles ne vont subir que peu d'endommagement. Au contraire, les liaisons Van-der-Waals étant faibles, il résulte de l'irradiation un froissement des plans graphènes et un fort élargissement de la distance interplanaire [Rouzaud 2012].

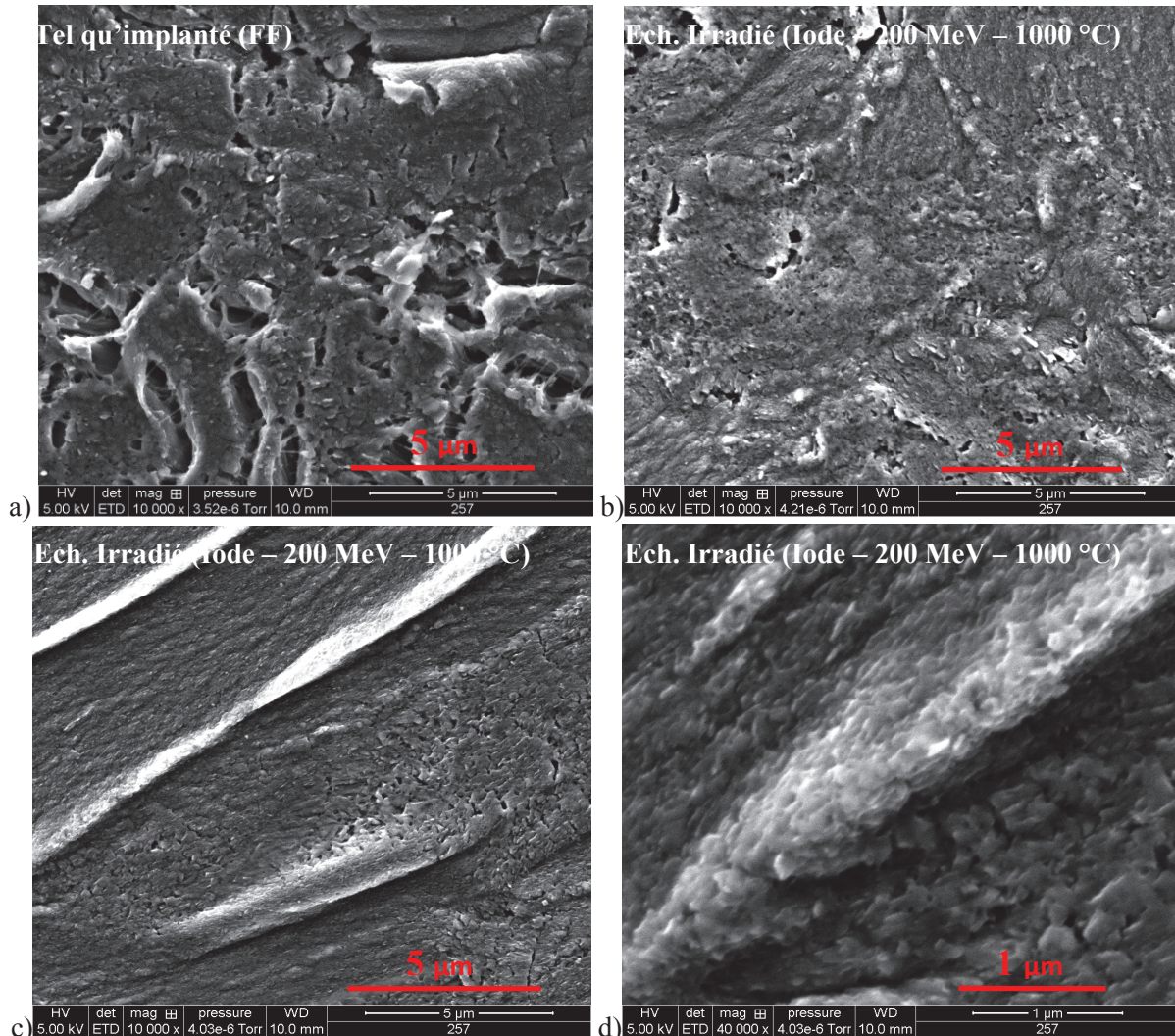


Figure 3 - 24 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon tel qu'implanté (FF) et irradié à 1000 °C avec un faisceau d'ions iode de 200 MeV.

(a) tel qu'implanté (FF) x 10000, (b) irradié x 10000, (c) irradié x 10000, (d) irradié x 40000.

En comparant la Figure 3 - 24b correspondant à un grossissement x 10000 de l'échantillon irradié à la Figure 3 - 24a correspondant à un échantillon tel qu'implanté (FF), nous observons que la nanoporosité a augmenté au détriment de la microporosité. D'autre part, cette figure montre que la surface de l'échantillon présente un aspect corrodé. Ceci pourrait être lié à la formation d'un ciel gazeux issu de la désorption de composés oxygénés tels que par exemple, CO_2 , CO , O_2 ou NO_2 mis en évidence par C-E. Vaudey [Vaudey 2010]. La radiolyse de ce ciel gazeux pourrait dans ce cas favoriser la corrosion radiolytique de la surface du graphite. Cette corrosion est plus active dans les zones où les plans basaux des cristallites sont orientés perpendiculairement à la surface (Figure 3 - 22b). A d'autres endroits, à plus gros grossissement (x 40000), nous notons l'apparition de structures orientées et en relief non observables sur les échantillons tels qu'implantés (FF). Ces structures semblent identiques à celles décrites pour les

échantillons (FF) recuits à hautes températures (Chapitre 2.IV.2 – Figure 2 - 37).

En ce qui concerne l'évolution de l'état de surface des échantillons implantés (fF), la Figure 3 - 25 représente plusieurs micrographies MEB de l'échantillon irradié à 800 °C.

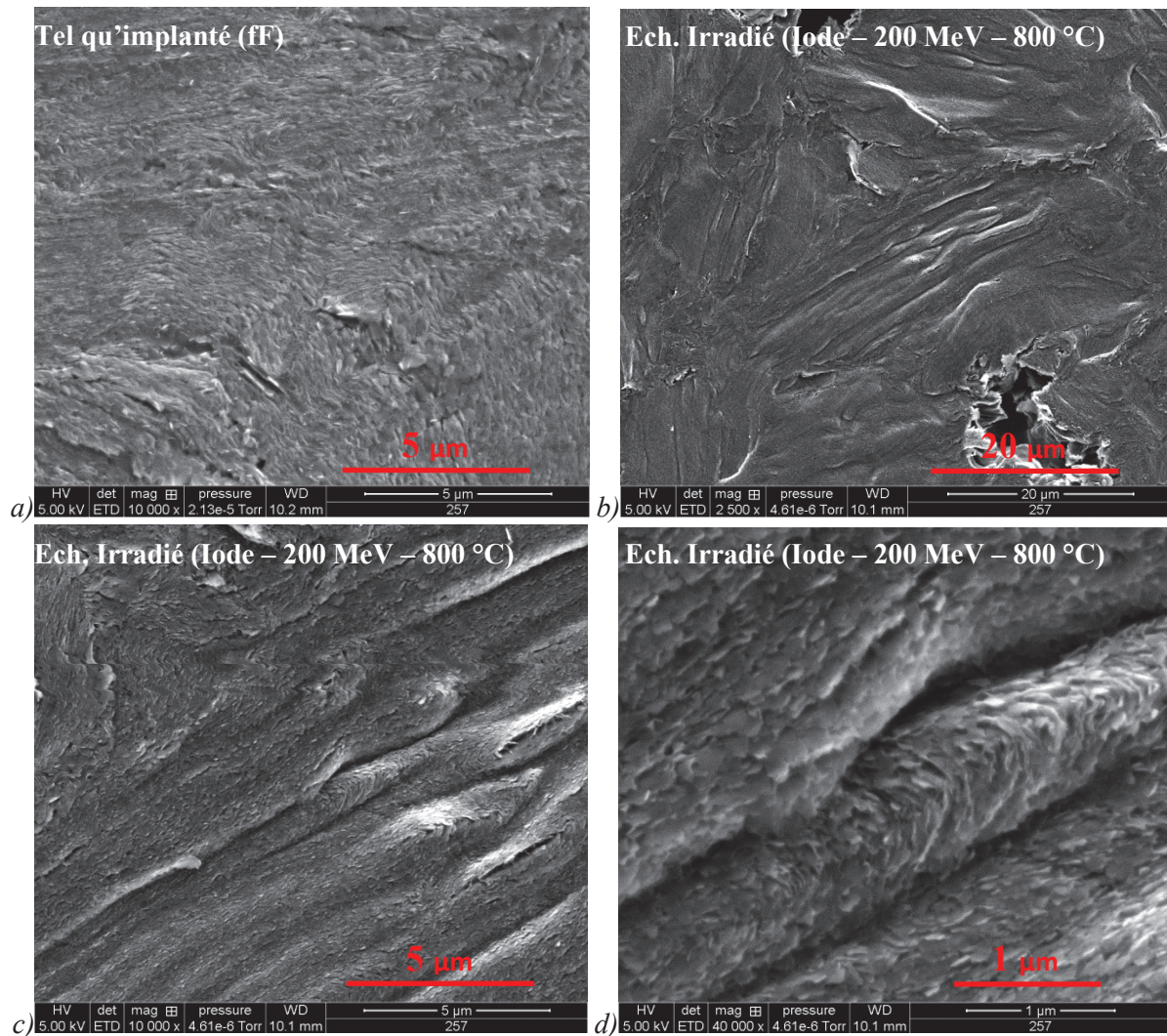


Figure 3 - 25 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon tel qu'implanté (fF) et irradié à 800 °C avec un faisceau d'ions iode de 200 MeV.
(a) tel qu'implanté (fF) x 10000, (b) irradié x 2500, (c) irradié x 10000, (d) irradié x 40000.

Les micrographies de l'échantillon (fF) irradié à 800 °C montrent que sa surface est rugueuse. Les cristallites semblent organisées selon des directions préférentielles en fonction des zones observées comme cela a été le cas pour les échantillons (FF) recuits à 1600 °C (Chapitre 2.IV.2 – Figure 2 - 35). En comparant ces micrographies à celles d'échantillons tels qu'implantés (fF), nous constatons que l'organisation des cristallites et l'apparition de la rugosité se sont faites au cours de l'irradiation à 800 °C.

Il est à noter que les structures orientées en relief, observées précédemment, apparaissent dès lors que l'échantillon est fortement déstructuré soit par l'implantation à haute fluence, soit par une irradiation à fort dépôt d'énergie électronique et lorsque la température est suffisamment élevée. Nous pensons que la déstructuration du graphite et la dilatation thermique des cristallites augmentent les contraintes dans le matériau ce qui entraîne sa déformation.

ii. Evolution de la structure du graphite

Les échantillons (fF) et (FF), irradiés avec un faisceau d'ions iode, ont été analysés par microspectrométrie Raman. La Figure 3 - 26 présente les spectres d'échantillons vierge, tel qu'implanté (fF) et irradiés à température ambiante et entre 200 °C et 800 °C. Pour mémoire, les spectres Raman obtenus après recuit seul sont montrés Figure 2-33.

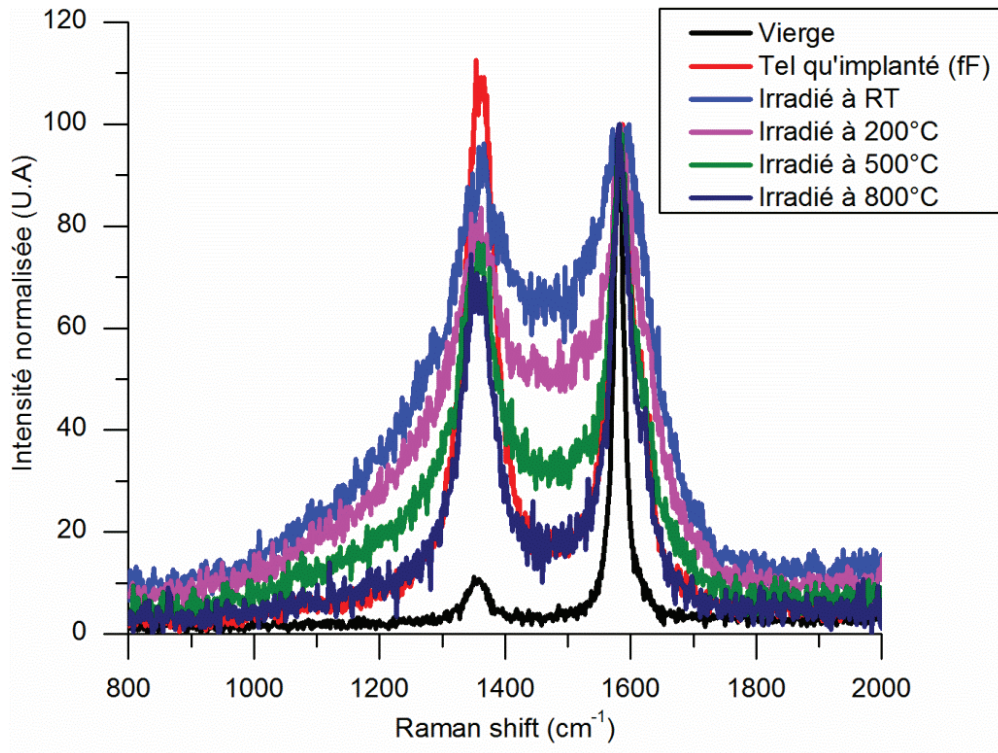


Figure 3 - 26 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) des échantillons (fF) de graphite nucléaire vierge et irradiés à différentes températures avec un faisceau d'ions iode.

Sur la Figure 3 - 26, l'intensité de la bande de défauts D_3 est plus importante pour les échantillons irradiés que pour l'échantillon tel qu'implanté (fF). De plus, les spectres des échantillons irradiés montrent que les bandes D_1 et G présentent une importante largeur à mi-hauteur, signe d'une grande déstructuration. Ensuite, nous observons que plus la température d'irradiation est élevée, moins les bandes de défauts sont intenses. Ces observations montrent que l'irradiation à fort dépôt d'énergie électronique déstructure le graphite nucléaire implanté à faible fluence alors que la température le restructure.

Comme précédemment (chapitre 2), nous avons tracé l'évolution de la hauteur de la bande D_3 normalisé par rapport à l'échantillon tel qu'implanté (fF), et du relâchement en fonction de la température (Figure 3 - 27).

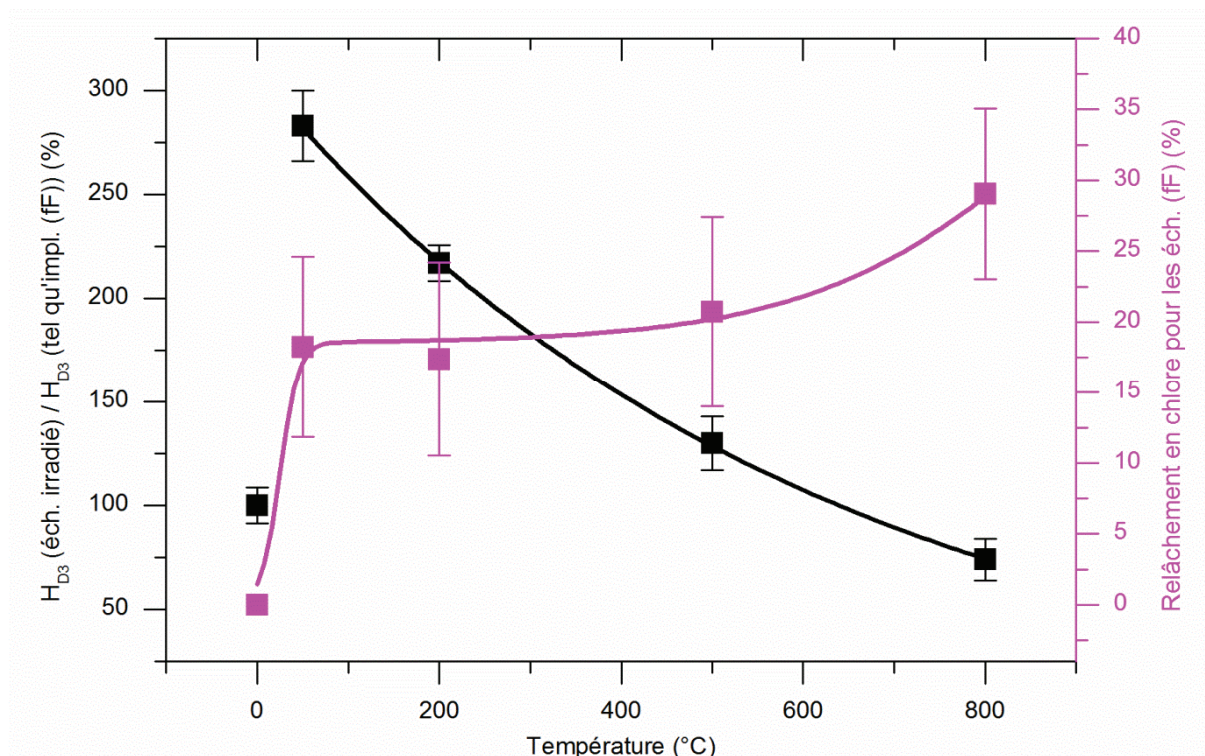


Figure 3 - 27 : Evolution de la hauteur de la bande D₃ et du relâchement en fonction de la température d'irradiation pour des échantillons (FF). Les courbes en très plein permettent de guider l'œil.

Cette figure montre que, au cours de l'irradiation, l'évolution de la hauteur de la bande D₃ dépend de la température. En effet, il y a compétition entre les effets destructurants de l'irradiation et les effets restructurants de la température qui entraîne une diminution de ce paramètre. A partir de 700 °C on retrouve la valeur H_{D3} de l'échantillon tel qu'implanté. Etant donné que la bande D₃ traduit la présence de carbone hybridés sp³, les effets de la température permettent de limiter leur apparition sous irradiation. Lors de l'irradiation à température ambiante, le dépôt d'énergie électronique conduit à une augmentation de la température de la surface de l'échantillon (mesurée au pyromètre optique) et provoque une brusque désorption du ³⁷Cl implanté sous forme de bouffée. Le relâchement se stabilise ensuite jusque vers 400 °C puis croît corrélativement à la diminution de H_{D3}. Ce comportement ne correspond donc pas à celui décrit au chapitre 2 sous l'effet du traitement thermique seul.

Pour les irradiations (FF) seul l'échantillon irradié à 1000 °C a été analysé. La Figure 3 - 28 représente les spectres Raman de ces échantillons dans une zone chauffée non irradiée et dans une zone chauffée et irradiée.

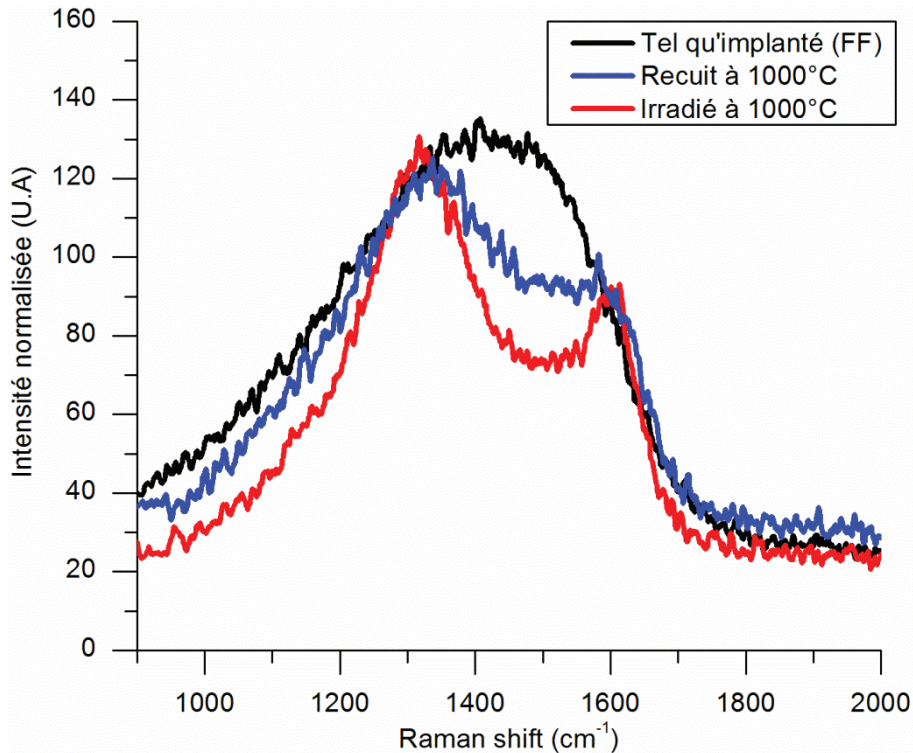


Figure 3 - 28 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 785 nm) d'échantillons (FF) irradiés par des ions iode à une température de 1000°C.

Cette figure met en évidence que l'intensité de la bande D₃ en particulier décroît de manière plus importante dans la zone irradiée et chauffée que dans la zone uniquement chauffée. Nous en déduisons que l'irradiation à 1000 °C avec un fort dépôt d'énergie électronique, a pour effet de restructurer les échantillons (FF) de graphite nucléaire.

d) Conclusion

Nous avons observé au cours de notre étude que les excitations électroniques intenses (pouvoir d'arrêt supérieur au seuil de création de trace de l'HOPG) ont des effets qui dépendent de l'état de structure initiale de l'échantillon irradié. Dans le cas d'échantillons peu déstructurés par l'implantation, l'irradiation a essentiellement un rôle déstructurant, cette déstructuration pouvant être atténuée par la température d'irradiation. Par contre, dans le cas d'un échantillon fortement déstructuré par l'implantation, la température et le dépôt d'énergie lors de l'irradiation ont des effets synergiques sur la restructuration du graphite.

La guérison des défauts par un fort S_e, en couplage ou non avec la température, a été mise en évidence dans la littérature notamment pour du graphite et des nanotubes de carbone [Lehtinen 2011; Jeet 2012; Fernandes 2013] mais également pour d'autres matériaux (par exemple : SiC [Toulemonde 1993; Debelle 2012]). Ce phénomène peut être expliqué par le modèle de la pointe thermique [Toulemonde 1993] : l'énergie de la particule incidente est cédée aux électrons et convertie en énergie thermique. La température locale, le long de la trajectoire de l'ion, augmente entraînant un réarrangement des défauts et donc une restructuration du matériau.

3. Conclusion sur les effets des excitations électroniques sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire

Au cours de cette étude, nous avons montré que les excitations électroniques pouvaient avoir différents effets sur l'évolution de l'état de structure des échantillons et sur la mobilité du chlore.

A faible S_e , l'irradiation ne déstructure pas davantage le graphite par rapport à l'implantation (fF). De plus, l'irradiation en température ne favorise pas le relâchement du chlore comparativement à l'effet de la température seule.

A fort S_e , les effets sont différents selon l'état de structure initial du graphite. Quand l'échantillon est fortement déstructuré, l'apport du dépôt d'énergie électronique couplé à la température conduit à une restructuration et favorise le relâchement de chlore. L'origine de ce relâchement peut être attribuée à une très forte augmentation de la température locale, mais peut aussi être liée à une corrosion accrue et hétérogène selon les zones considérées. Quand l'échantillon est faiblement déstructuré, l'irradiation à basse température produit un relâchement par bouffée, probablement lié à la création de la trace et de l'augmentation de la température locale. Au-delà de 400 °C, le relâchement est identique à celui observé en thermique pur.

II. Effets couplés des dégâts balistiques et des excitations électroniques sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire

Nous allons maintenant étudier le couplage entre les dégâts balistiques et les excitations électroniques et leurs influences sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire. Des échantillons de graphite nucléaire implantés en ^{37}Cl ont été irradiés avec un faisceau d'ions carbone de 400 keV extrait de l'implanteur IMIO 400 de l'IPNL. Les paramètres de l'irradiation ont été calculés afin que le nombre de déplacements par atome soit du même ordre de grandeur que celui rencontré dans les réacteurs UNGG. S_e est compris dans la gamme 400-600 keV/ μm , ce qui, rappelons-le, se situe dans la gamme représentative des valeurs rencontrées dans les UNGG. Dans ce qui suit, nous décrirons le protocole expérimental mis en place pour cette étude et exposerons les résultats concernant la mobilité du chlore et l'évolution de la structure du graphite au cours de l'irradiation.

1. Protocole expérimental

Le protocole expérimental de cette étude est présenté sur la Figure 3 - 29.

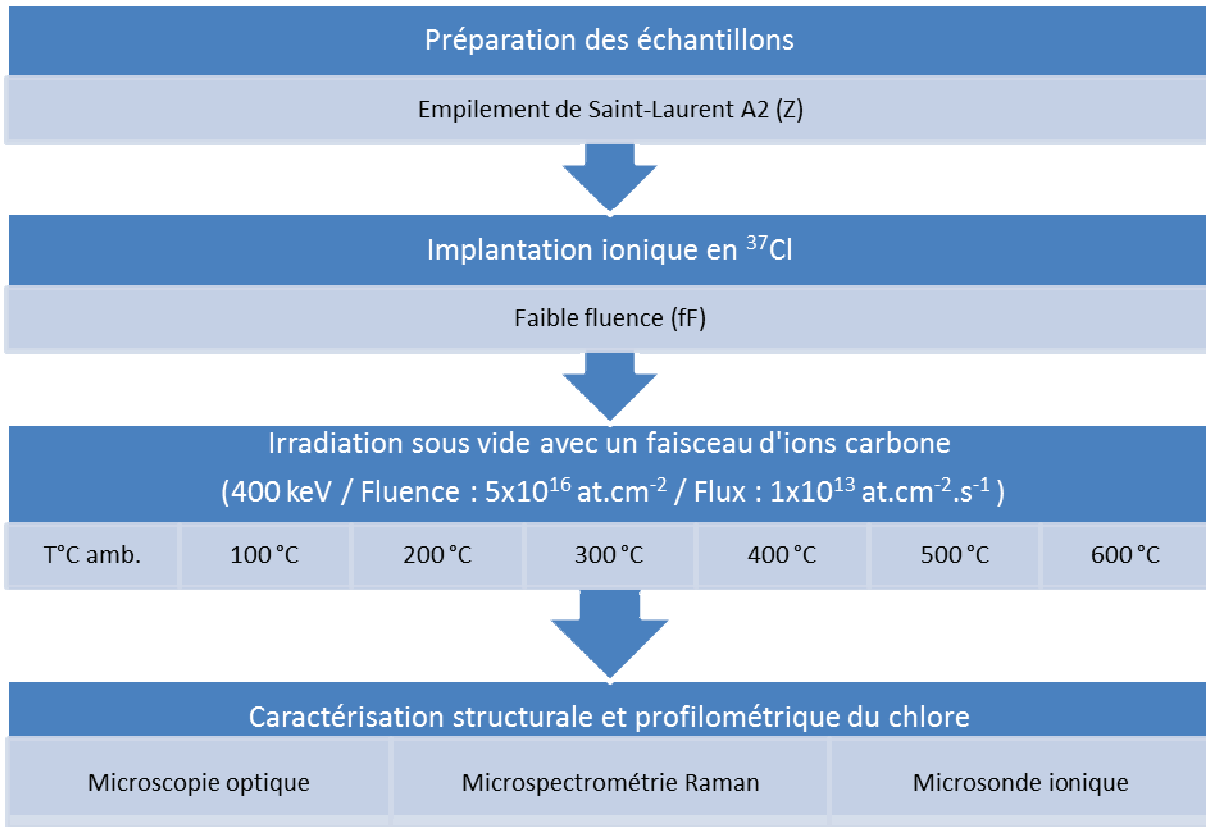


Figure 3 - 29 : Schéma du protocole expérimental pour l'étude des effets des dégâts balistiques et des excitations électroniques sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire.

Au cours de ces irradiations, seuls des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 et implantés en ³⁷Cl à faible fluence (ff), ont été utilisés.

La préparation des échantillons, l'implantation ionique et les techniques de caractérisations ayant été expliquées précédemment, nous nous concentrerons sur la justification des conditions expérimentales d'irradiation choisies pour cette étude. Les conditions expérimentales d'irradiation avec des ions carbone ont été simulées avec SRIM 2010 afin de choisir l'énergie et la fluence d'irradiation optimales [Ziegler 1985]. Pour cette irradiation, nous nous sommes fixées deux objectifs :

- les ions carbone doivent atteindre une profondeur supérieure à celle de la zone d'implantation du chlore, afin d'éviter l'introduction supplémentaire d'atomes de carbone dans la zone implantée.
- le nombre de dpa dans la zone implantée en chlore doit être égal à 1, ce qui est de l'ordre de grandeur du nombre de dpa produit dans le graphite par les neutrons (de l'ordre de 2-3 dpa [Bonal 2006; Vaudey 2010]).

Pour répondre au premier objectif, une énergie d'irradiation élevée est nécessaire. L'énergie du faisceau d'ions ¹²C a été fixée à 400 keV, énergie maximale atteignable par l'implanteur IMIO 400 de l'IPNL. La Figure 3 - 30 représente l'évolution de S_e et S_n du graphite dans nos conditions expérimentales.

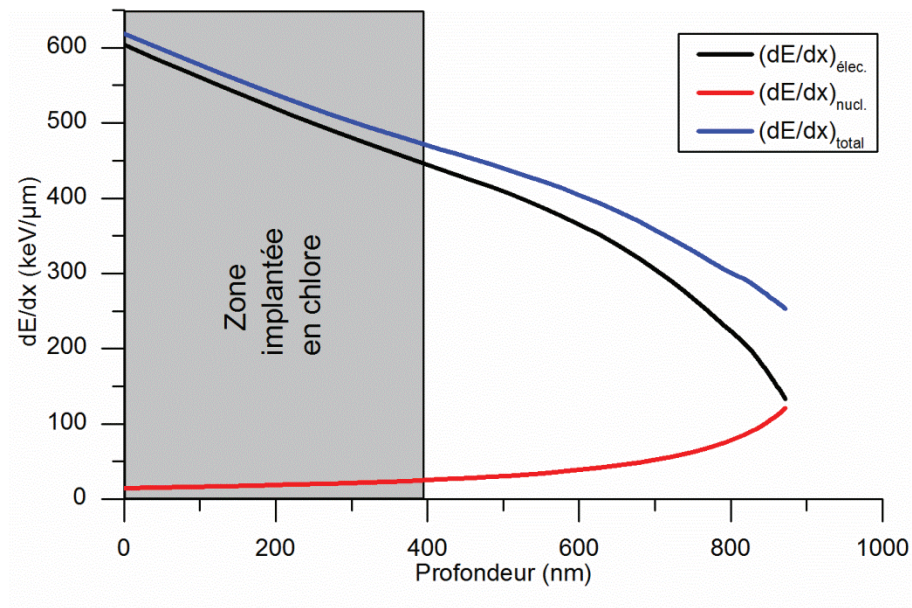


Figure 3 - 30 : Evolution des pouvoirs d'arrêt du graphite pour des ions carbone de 400 keV en fonction de la profondeur [Ziegler 1985].

Dans ces conditions d'irradiation, la Figure 3 - 30 montre que S_e du graphite est compris entre 400 et 600 keV/μm dans la zone implantée en chlore. Le S_n est quant à lui compris entre 15 et 30 keV/μm. En conséquence, l'irradiation aux ions carbone produira au sein de l'échantillon des dégâts balistiques, et également, des ionisations et des excitations électroniques.

La fluence d'irradiation nécessaire pour créer un endommagement de 1 dpa dans la zone implantée en chlore est égale à 5×10^{16} at.cm⁻². Les profils de concentration du carbone implanté et de distribution des défauts en fonction de la profondeur sont représentés sur la Figure 3 - 31 et la Figure 3 - 32.

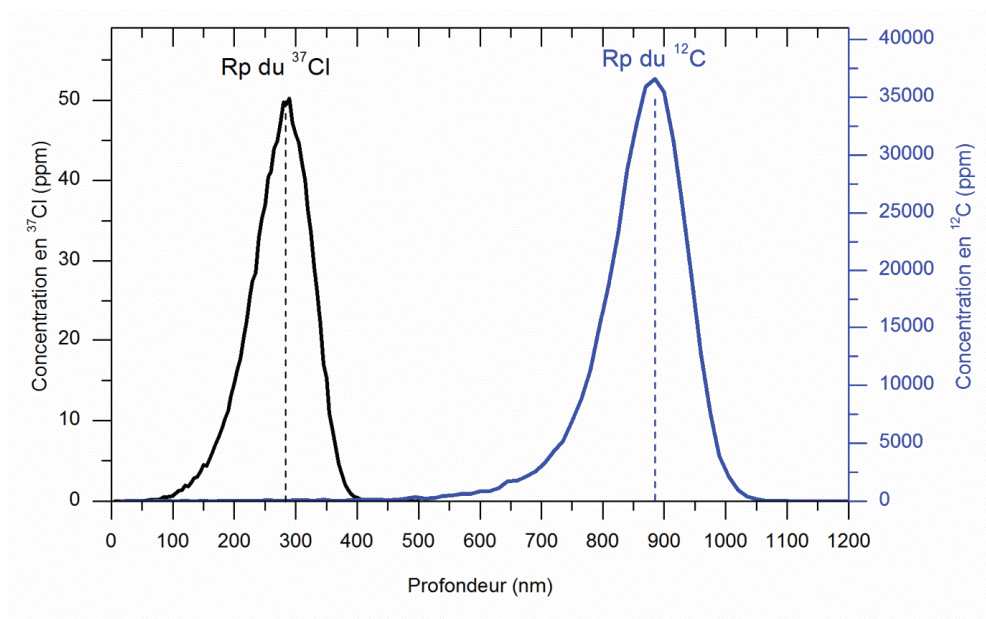


Figure 3 - 31: Simulation par SRIM 2010 des profils de concentration du chlore et du carbone induit par l'irradiation (^{12}C de 400 keV ; $5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$) dans une matrice de carbone [Ziegler 1985].

La Figure 3 - 31 montre que les ions carbone pénètrent dans l'échantillon jusqu'à une profondeur supérieure à la zone implantée en chlore.

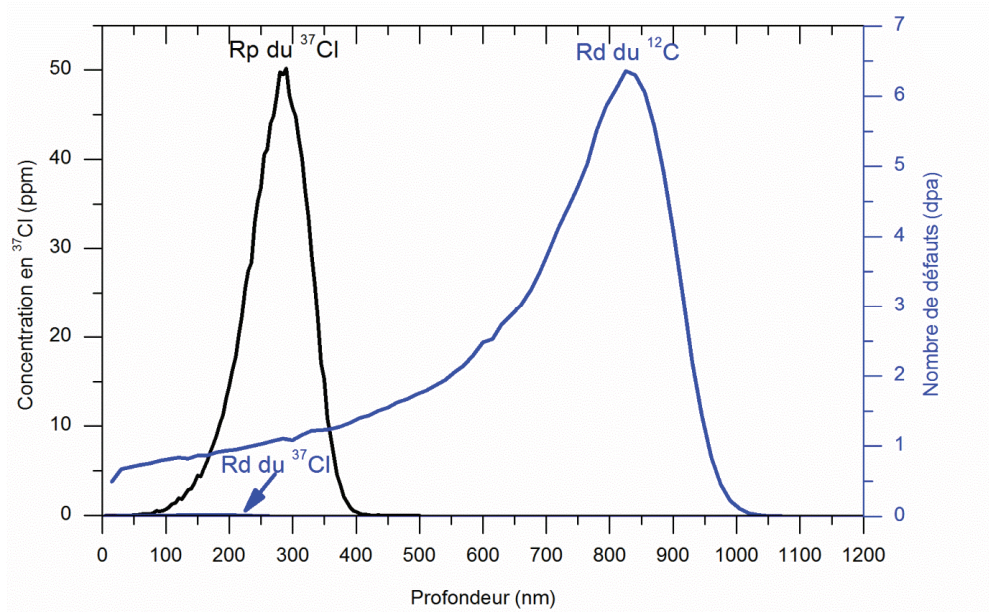


Figure 3 - 32: Simulation par SRIM 2010, des profils de concentration du chlore et de défauts induit par l'irradiation (^{12}C de 400 keV ; $5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$) dans une matrice de carbone [Ziegler 1985].

La Figure 3 - 32 montre que l'irradiation génère un nombre de défauts dans la zone implantée en chlore équivalent à 1 dpa en moyenne. La distribution du nombre de défauts créés dans la zone implantée est relativement uniforme. Par ailleurs, le nombre de dpa est supérieur à celui causé par l'implantation en ^{37}Cl .

L'irradiation aux ions carbone de 400 keV à une fluence de $5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ entraîne une pulvérisation (sputtering) de la surface de l'échantillon. Il convient de vérifier l'importance de ce phénomène à l'aide du logiciel SRIM [Ziegler 1985] qui permet de calculer le nombre d'atomes de carbone de l'échantillon éjectés et d'en déduire l'épaisseur de surface abrasée [Vaudey 2010]. La Figure 3 - 33 représente le nombre d'atomes de la matrice graphite éjectés par ion incident en fonction de leur énergie de liaison.

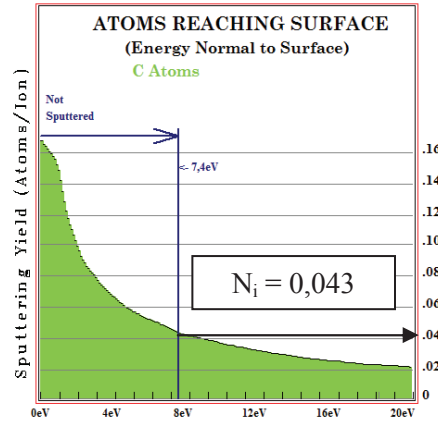


Figure 3 - 33 : Pulvérisation de la surface d'une matrice de carbone provoquée par l'irradiation aux ions carbone avec une énergie incidente de 400 keV [Ziegler 1985].

Dans le cas du bombardement du graphite à une énergie de 400 keV, l'énergie minimale pour déplacer un atome de la surface hors de son site est égale à 7,4 eV. Le rendement de pulvérisation N_i est égale à 0,043 [Ziegler 1985]. A partir de ces données et à l'aide de l'équation suivante, il est possible de calculer l'épaisseur abrasée p exprimé en cm [Vaudey 2010].

$$p = \frac{\Phi \times N_i}{N} = \frac{\Phi \times N_i \times M}{\rho_{\text{graphite}} \times N_A} \quad (3 - 2)$$

Avec Φ la fluence d'irradiation égale $5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$, la masse volumique du graphite $\rho_{\text{graphite}} = 1,68 \text{ g.cm}^{-3}$, le nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ at.mol}^{-1}$ et la masse molaire du carbone $M = 12 \text{ g.mol}^{-1}$.

On obtient une épaisseur abrasée de l'ordre de 0,3 nm, ce qui est bien inférieur à la profondeur à laquelle le chlore a été implanté. Nous pouvons par conséquent en déduire que l'épaisseur implanté en chlore n'est pas pulvérisée.

En outre, afin d'étudier l'influence de la température du graphite au cours des irradiations avec dégâts balistiques, nous avons fait varier la température des échantillons entre 100 °C et 600 °C. Nous avons veillé à ce que la densité de courant soit identique d'une irradiation à l'autre. L'intensité du faisceau d'ions carbone lors des différentes expériences a été maintenue dans une gamme comprise entre 17 et 22 μA . En conséquence, la durée de l'irradiation est relativement courte et avoisine les soixante minutes.

2. Mobilité du chlore sous irradiation

La Figure 3 - 34 présente les profils moyens de concentration en ^{37}Cl des échantillons (fF) irradiés, ainsi qu'un profil de référence correspondant aux échantillons tel qu'implanté (fF). Pour mémoire, les profils de chlore obtenus après recuit seul sont montrés Figure 2-22, Figure 2-30 et Figure 2-31.

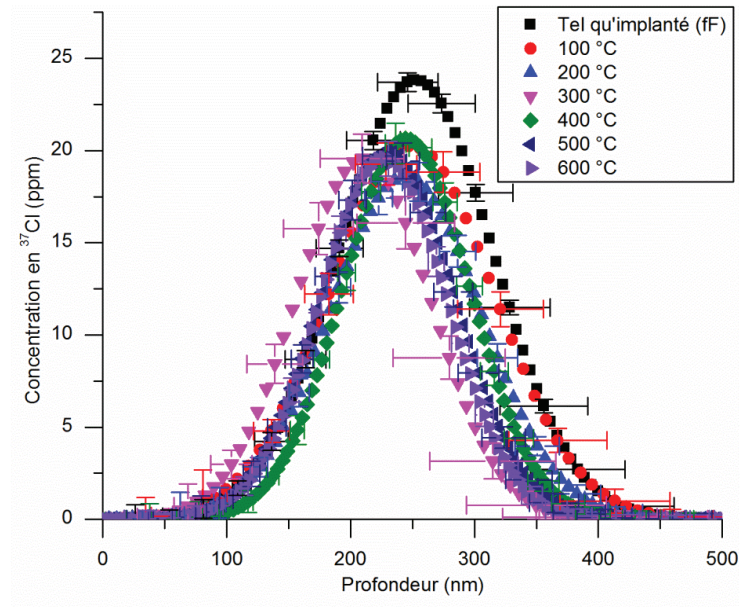


Figure 3 - 34 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de SLA2 tel qu'implanté (fF) et irradiés par un faisceau d'ions carbone de 400 keV à 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C et 600 °C.

Nous observons sur cette figure que les concentrations maximales de ^{37}Cl des profils sont légèrement inférieures après irradiation entre 100 °C et 600 °C présentent par rapport à celle du profil moyen tel qu'implanté (fF). Bien que légèrement décalés les uns par rapport aux autres, ces profils paraissent confondus aux incertitudes près.

Le Tableau 3 - 7 présente les valeurs du parcours projeté Rp, de la largeur à mi-hauteur FWHM et de l'aire pour tous les profils de chlore présentés sur la figure précédente.

Température d'irradiation (°C)	FWHM (nm)	Rp (nm)	Aire (ppm.nm)
Tel qu'implanté	125±50	252±25	3750±130
100	134±54	249±27	3390±400
200	121±24	244±12	2820±300
300	110±68	210±34	2690±420
400	103±16	245±8	2670±280
500	108±24	230±12	2690±280
600	103±10	227±5	2530±250

Tableau 3 - 7 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du parcours projeté Rp et de l'aire des profils moyens de concentration en ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implantés (fF) et irradiés par un faisceau d'ions carbone de 400 keV à 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C et 600 °C.

La Figure 3 - 34 et les données présentées dans le Tableau 3 - 7 montrent que les valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM et du parcours projeté Rp de tous les profils sont identiques aux incertitudes près, avant et après irradiation, quelle que soit la température. Par ailleurs, nous observons une diminution progressive de l'aire des profils avec la température d'irradiation. En conclusion, le processus de migration du chlore mis en évidence au cours de ces irradiations est le relâchement.

A partir des aires des profils moyens de concentration en ^{37}Cl des échantillons tel qu'implantés (fF) et irradiés, le pourcentage de relâchement a été calculé. Ces valeurs sont données dans le Tableau 3 - 8.

Température d'irradiation (°C)	Relâchement en ^{37}Cl (%)
100	9,6±1,2
200	24,6±2,9
300	28,2±4,6
400	28,6±3,3
500	28,1±3,2
600	32,5±3,6

Tableau 3 - 8 : Relâchements en ^{37}Cl en fonction de la température dans le cas d'échantillons de l'empilement de SLA2 tel qu'implanté (fF) et irradiés par un faisceau d'ions carbone de 400 keV à 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C et 600 °C.

Notons que les pourcentages de relâchement en ^{37}Cl augmentent entre 100 °C et 200 °C et se stabilisent dès 300 °C autour de 30 %.

La Figure 3 - 35 représente l'évolution des pourcentages de relâchement en fonction de la température d'irradiation. Sur cette figure, nous avons ajouté les pourcentages de relâchement mesurés lors

de traitements thermiques d'une durée de 8 h pour des échantillons implantés à la même fluence.

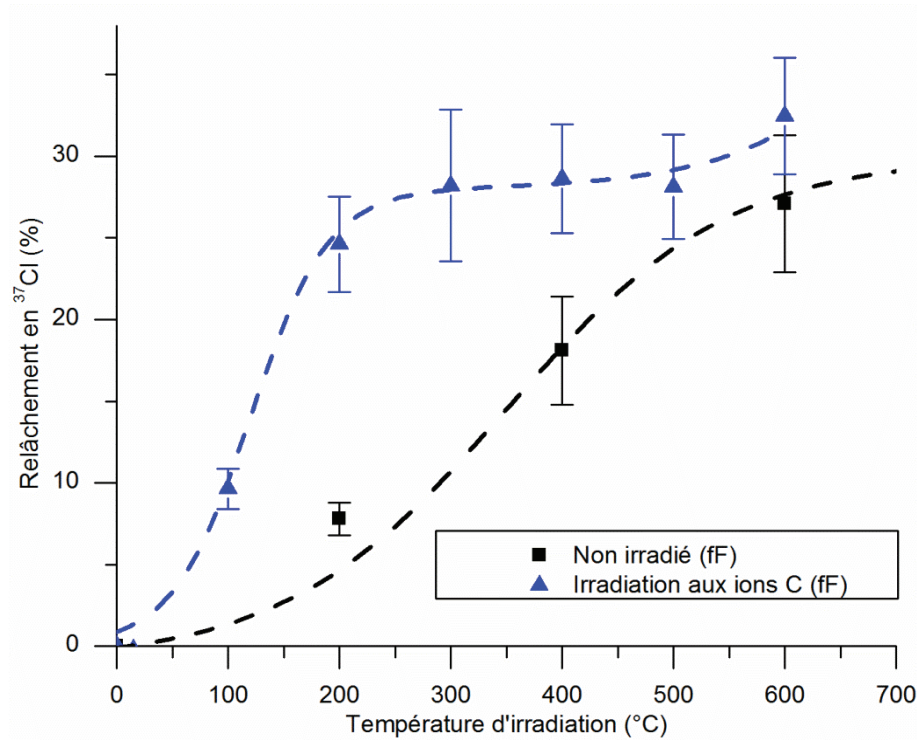


Figure 3 - 35 : Comparaison du relâchement en ^{37}Cl pour des échantillons (fF) non irradiés (traitement thermique 8 h) et irradiés avec un faisceau d'ions carbone en fonction de la température. Les courbes en pointillés permettent de guider l'œil.

La Figure 3 - 35 montre que l'irradiation favorise le relâchement du chlore implanté dans la gamme de températures étudiées. Étant donné que les irradiations aux ions hélium décrites précédemment se caractérisent par un S_e (420 keV/ μm) très proche de celui des irradiations aux ions carbone (entre 400 keV/ μm et 600 keV/ μm) et qu'aucune modification du relâchement n'a été observée au cours de ces irradiations, l'augmentation du relâchement lors des irradiations aux ions carbone peut être majoritairement attribuée aux dégâts balistiques.

3. Evolution de l'état de surface et de la structure du graphite au cours des irradiations

Afin d'expliquer l'influence des dégâts balistiques sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire, nous avons étudié l'évolution de l'état de surface et de la structure des échantillons irradiés.

Lors de l'irradiation aux ions carbone, l'échantillon était maintenu sur un support métallique par de petites vis. En conséquence, certaines zones de l'échantillon n'ont pas été irradiées. La Figure 3 - 36 représente l'interface entre une zone seulement implantée en chlore et une zone implantée et irradiée observée par microscopie optique.

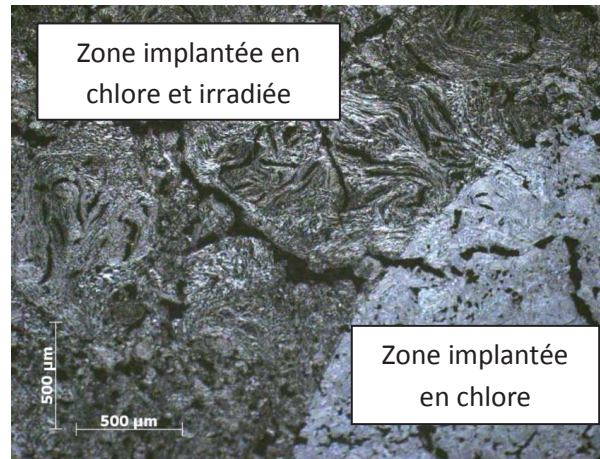


Figure 3 - 36 : Interface de l'échantillon de graphite implanté en ^{37}Cl : zone irradiée / zone non-irradiée (microscope optique x5).

Sur cette photographie optique (x5), nous observons une grande différence d'éclat entre les zones non-irradiée et irradiée. Cette différence peut s'expliquer par le léger phénomène d'abrasion dû à l'irradiation.

La zone implantée en chlore et irradiée a ensuite été analysée par microspectrométrie Raman. Pour les échantillons irradiés dans la gamme de températures comprises entre 100 °C et 300 °C, un laser d'une longueur d'onde de 785 nm a été utilisé contrairement aux échantillons irradiés entre 400 °C et 600 °C ($E_{\text{laser}} = 514,5 \text{ nm}$). La Figure 3 - 37 représente les spectres Raman de la zone irradiée sur ces échantillons.

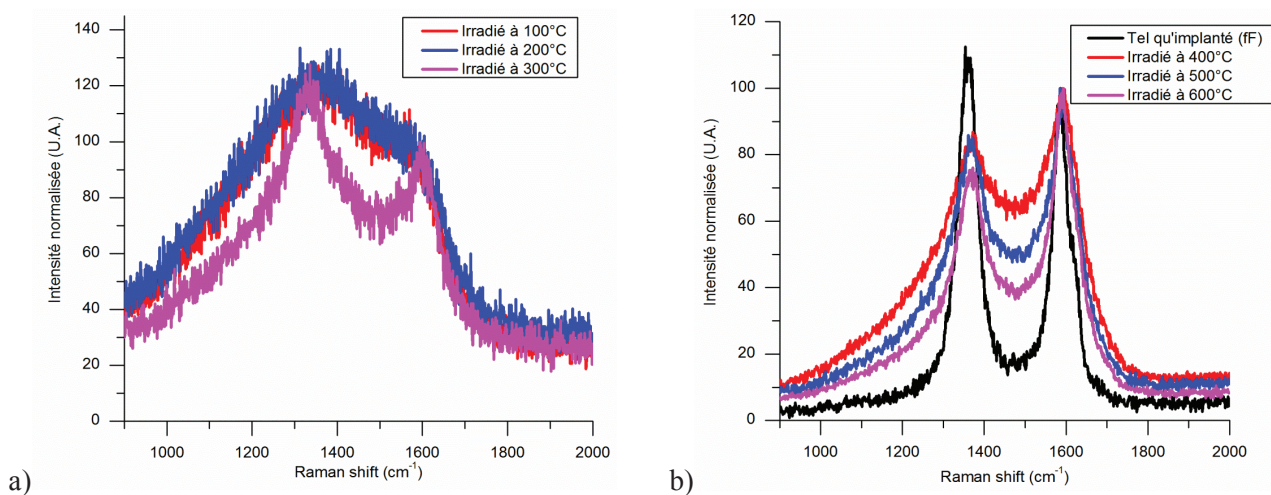


Figure 3 - 37 : Spectres Raman obtenus sur la zone irradiée des échantillons (fF) de l'empilement de SLA2 irradiés par un faisceau d'ions carbone de 400 keV. (a) à 100 °C, 200 °C, 300 °C avec un laser d'une longueur d'onde de 785 nm ; (b) à 400 °C, 500 °C et 600 °C avec un laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm.

Le Tableau 3 - 9 présente les valeurs de la hauteur de la bande D_3 des spectres Raman des échantillons (fF) irradiés par un faisceau d'ions carbone de 400 keV.

$E_{\text{laser}} = 785 \text{ nm}$	H_{D_3}	$E_{\text{laser}} = 514,5 \text{ nm}$	H_{D_3}
100 °C	104±4	400 °C	68±6
200 °C	107±6	500 °C	50±3
300 °C	73±8	600 °C	40±3

Tableau 3 - 9 : Hauteurs de la bande D_3 des spectres Raman des échantillons (fF) irradiés par un faisceau d'ions carbone de 400 keV en fonction de la température.

La Figure 3 - 37 et les données du Tableau 3 - 9 montrent que l'irradiation engendre une augmentation de l'intensité de la bande D_3 qui traduit la déstructuration du graphite et l'apparition de carbone hybridés sp^3 du fait de la cassure des liaisons entre les atomes de carbone de plans graphène hybridés sp^2 . La hauteur de la bande D_3 est cependant dépendante de la température d'irradiation. Elle est d'autant plus basse que la température est élevée. Le spectre Raman de l'échantillon irradié à 100 °C est caractéristique d'une structure très perturbée tendant vers l'amorphe. En considérant les résultats obtenus précédemment avec les ions hélium qui n'engendraient aucune déstructuration supplémentaire par rapport à l'implantation, on en déduit que la déstructuration induite par les ions carbone semble donc essentiellement liée aux dégâts balistiques. Les bandes D_1 et G s'affinent du fait de l'effet restructurant de la température.

4. Conclusion sur les effets du couplage entre les dégâts balistiques et les excitations électroniques sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire

Contrairement à l'effet de la température seule (chapitre 2) où le relâchement du chlore était lié aux différentes phases de restructuration du graphite, le mécanisme de relâchement du chlore sous l'effet couplé de l'irradiation et de la température est différent. Dans ce dernier cas, le relâchement est lié à une forte déstructuration du graphite. Dès 100 °C, il atteint 10 % puis 25 % à 200 °C alors que le graphite ne se restructure pas dans cette gamme de températures. Il se stabilise ensuite entre 300 °C et 600 °C alors que le graphite se restructure. Le comportement du chlore sous irradiation pourrait être lié au fait que les recombinaisons des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) produits par les dégâts balistiques sont limitées en dessous de 200 °C car les lacunes ne sont pas mobiles contrairement aux interstitiels. A partir de 200 °C, les lacunes deviennent de plus en plus mobiles ce qui entraîne une augmentation des recombinaisons [Gauthron 1986].

III. Discussion et conclusion

Pour les échantillons (fF), nous avons regroupé l'ensemble des résultats sur le relâchement du chlore sur la Figure 3 - 38 ainsi que les hauteurs relatives H_{D3} sur la Figure 3 - 39.

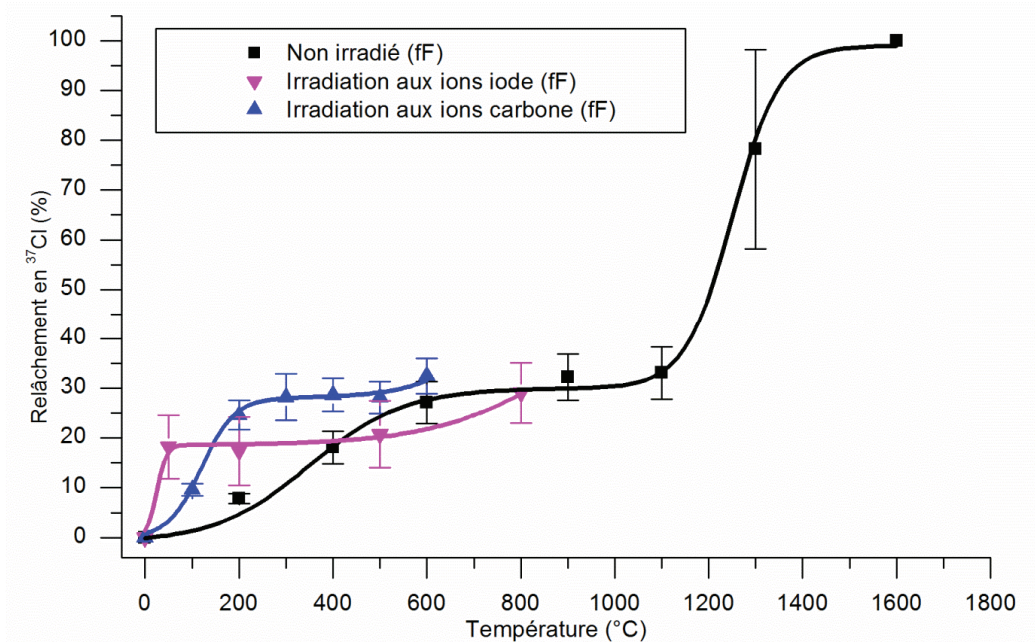


Figure 3 - 38 : Comparaison du relâchement en ^{37}Cl pour des échantillons (fF) non irradiés (traitement thermique 8 h) et irradiés avec un faisceau d'ions carbone et un faisceau d'ion iode en fonction de la température. Les courbes en traits pleins permettent de guider l'œil.

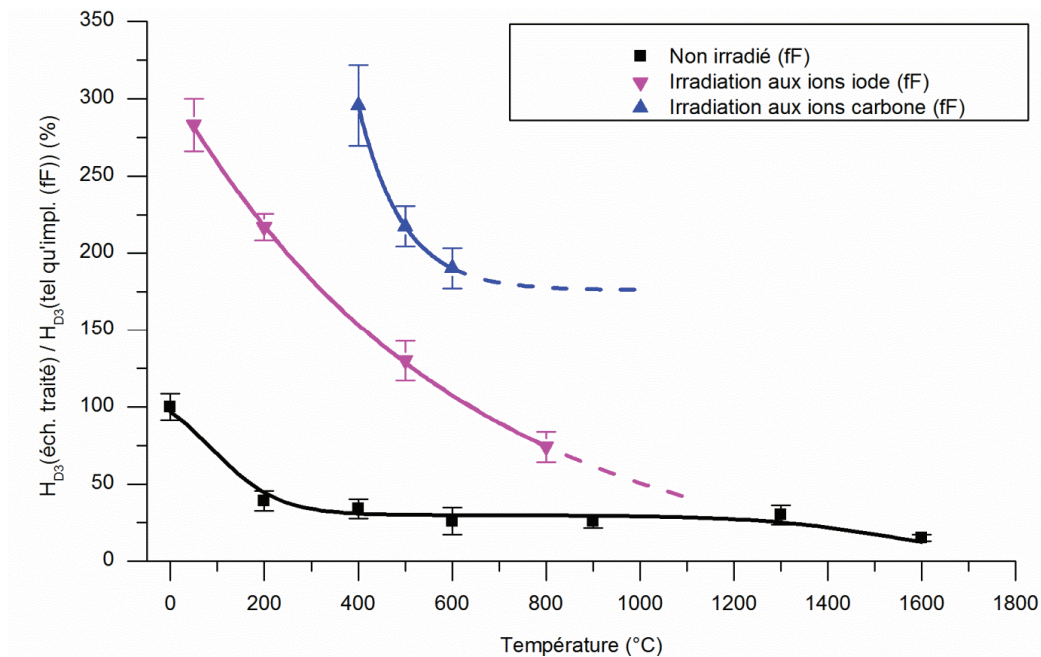


Figure 3 - 39 : Evolution de la hauteur de la bande D_3 pour des échantillons (fF) non irradiés (traitement thermique 8 h) et irradiés avec un faisceau d'ions carbone et un faisceau d'ion iode en fonction de la

température. Les courbes en traits pleins et en pointillés permettent de guider l'œil.

Ces figures montrent, que lors d'un traitement thermique pur, le relâchement de chlore dans des échantillons implantés (fF) augmente quasi linéairement jusqu'à 600 °C, se stabilise ensuite jusqu'à environ 1200 °C pour réaugmenter jusqu'à un relâchement total autour de 1600 °C. Ce relâchement semble lié aux différentes phases de restructuration du graphite (Chapitre 2). Nous avons montré également qu'il n'y a pas d'effet des bas S_e (135-400 keV/ μm) sur le relâchement du chlore comparativement aux effets de la température seule. Pour de très fortes excitations électroniques (S_e égal à 13 MeV/ μm), le relâchement du chlore est important dès la température ambiante, car le dépôt d'énergie induit un échauffement local très élevé. A partir de 400 °C, le relâchement redevient identique au thermique pur (jusqu'à 800 °C, qui est la plus haute température étudiée). En régime mixte (S_e compris entre 400 et 600 keV/ μm et autour de 1 dpa), le relâchement accru du chlore par rapport au thermique pur jusqu'à 300 °C est essentiellement lié à la mobilité relative des interstitiels et des lacunes. Au-delà, il se stabilise lors de la restructuration, mais atteint à 600 °C des valeurs de 10 % supérieures aux valeurs du relâchement thermique pur. La Figure 3 - 39 confirme que la structure du matériau irradié dans ces conditions a été très perturbée, plus que pour les irradiations à fort S_e , et que, même à hautes températures, on ne puisse probablement jamais retrouver l'état de structure initial. Il semblerait donc que, par rapport au régime purement électronique, les dégâts balistiques produit lors du régime mixte conduisent à un relâchement nettement plus important du chlore implanté. Cependant, il faut garder à l'esprit que les irradiations avec des ions hélium et iode ont été faites avec des flux variant entre 10^{10} et 10^{12} at.cm⁻².s⁻¹ et des fluence comprises entre 10^{15} et 10^{16} at.cm⁻² alors que les irradiations aux ions carbone ont été réalisées avec un flux de 10^{13} at.cm⁻².s⁻¹ et une fluence de 5×10^{16} at.cm⁻². De ce fait, ce relâchement accru pourrait aussi être induit par une majoration du flux. Ce point reste à vérifier.

En ce qui concerne les échantillons implantés (FF) et qui sont très déstructurés au départ par l'implantation, la courbe de relâchement induit par un très fort S_e (13 MeV/ μm) est toujours supérieur et parallèle par rapport à celle de l'effet thermique pur.

Chapitre 4 : Effets de la radiolyse sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire

Nous avons vu dans les chapitres précédents que la température et l'irradiation du graphite par interactions électroniques et nucléaires avaient une influence sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire. Elles entraînent toutes deux une augmentation de la mobilité du chlore implanté qui se traduit par son relâchement.

L'un des objectifs de cette thèse est d'étudier les effets de la radiolyse et de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore, ayant lieu dans le cœur des réacteurs UNGG, et ses éventuels couplages avec l'irradiation et la température.

En réacteur, les photons gamma sont responsables de la radiolyse du caloporteur [Standring 1965; EDF 1967]. Ceci entraîne la formation de radicaux libres (notamment l'espèce oxydante $O\bullet$) qui vont avoir une action corrosive sur le graphite. La corrosion radiolytique, définie dans le chapitre 1, a entraîné une perte de masse de l'empilement graphite dans les centrales UNGG [Faraggi 1958; Wickham 1977; Campion 1980; Faircloth 1980].

Pour réaliser cette étude, nous avons mis en place différentes expériences d'irradiation du graphite nucléaire avec soit des photons gamma, soit un faisceau d'ions hélium. Bien que, dans les centrales UNGG, le caloporteur est majoritairement radiolysé par des rayonnements électromagnétiques gamma [Lang 1968; Blanchard 1971; Wright 1980; Petit 1991; Brown 1999; Neighbour 1999], nous avons choisi d'utiliser des faisceaux de particules légères chargées pour reproduire les conditions de radiolyse observées en réacteur. En effet, l'utilisation de ces particules conduit à la formation de produits de radiolyse similaires à ceux formés par les rayonnements électromagnétiques mais avec des rendements de réactions supérieurs [Faraggi 1958; Pichon 2006; Tribet 2007]. Dans le cadre de notre étude, l'utilisation de particules chargées permet d'atteindre des débits de dose supérieurs à ceux des réacteurs UNGG. Cela a pour conséquence de maximiser les effets dus à l'irradiation du gaz et de simuler à l'échelle du laboratoire (quelques heures d'irradiation) des réactions qui ont eu lieu en plusieurs années en réacteur.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats portant sur les effets de la radiolyse d'un gaz représentatif du caloporteur sur le comportement du chlore, en contact ou non avec un échantillon de graphite nucléaire implanté. Dans un premier temps, le gaz a été radiolysé par des ions hélium et l'échantillon n'a pas été irradié. Puis, dans un second temps, les échantillons ont été placés face au faisceau afin de coupler l'irradiation du graphite avec la radiolyse du gaz. Enfin, nous décrivons les résultats obtenus suite aux expériences d'irradiation et de radiolyse par photons gamma.

Dans tous les cas, l'évolution du profil de chlore implanté dans le graphite et les concentrations des espèces gazeuses dans le gaz ont été systématiquement étudiées. De plus, dans certains cas, la structure des échantillons, la porosité et la spéciation du chlore constitutif ont été étudiées.

A la fin de ce chapitre, nous comparons les concentrations des espèces gazeuses mesurées au cours des différentes expériences de radiolyse effectuées avec des photons gamma ou des faisceaux d'ions hélium.

I. Effets de la radiolyse du caloporteur sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire

Afin d'étudier les effets de la radiolyse du caloporteur sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire, nous avons utilisé un faisceau d'ions hélium pour radiolyser un mélange gazeux représentatif du caloporteur des centrales UNGG. Des échantillons de graphite nucléaire implantés en ^{37}Cl ont été placés au contact du mélange gazeux radiolysé. Ces expériences ont été réalisées à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon.

Ce type d'expérience avait été mis en place au cours de la thèse de C-E. Vaudey [Vaudey 2010]. L'évolution de la distribution et de la spéciation du chlore constitutif du graphite avait été plus particulièrement étudiée. L'une des conclusions avait été que le contact entre le mélange gazeux irradié et le graphite chauffé à 500°C favorise le relâchement du chlore. L'objectif de ces manipulations sur échantillons implantés est de confirmer ou non ces observations.

Dans cette partie, nous décrivons le protocole expérimental mis en place pour cette étude et exposons les résultats concernant l'évolution des concentrations des espèces gazeuses dans le gaz, la mobilité du chlore dans le graphite nucléaire et l'évolution de la structure du graphite nucléaire à l'issue de la radiolyse.

1. Protocole expérimental

Le protocole expérimental mis en place pour cette étude est présenté sur la Figure 4 - 1.

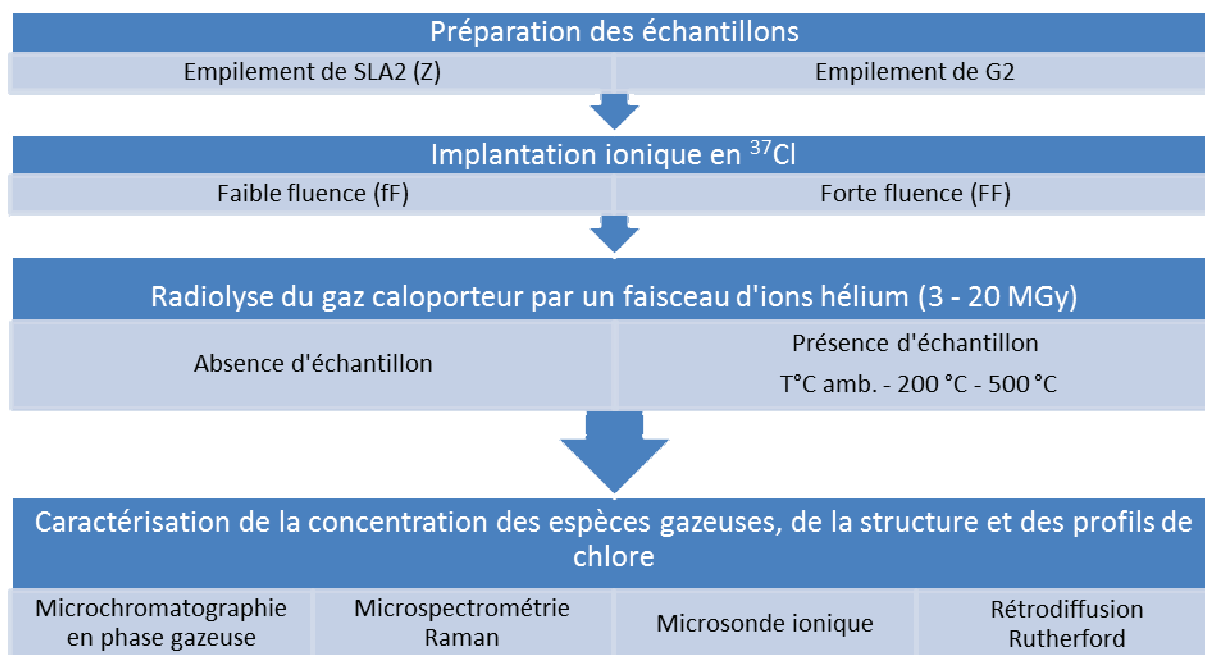


Figure 4 - 1 : Schéma du protocole expérimental mis en place pour étudier les effets de la radiolyse sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire.

Au cours de cette étude, le graphite nucléaire utilisé est issu de l'empilement de Saint-Laurent A2 et également de l'empilement G2 (plus grande disponibilité au moment de l'expérience). De plus, l'influence de deux paramètres, la dose déposée dans le gaz et la température de l'échantillon, a été étudiée. La dose déposée dans le gaz a varié entre 3 MGy et 20 MGy. Les températures de graphite

étudiées sont comprises entre 25 °C (température ambiante) et 500 °C.

Nous allons décrire les caractéristiques du gaz modèle utilisé, la cellule d'irradiation, le choix des conditions de radiolyse et le calcul de la dose déposée.

a. Spécifications du gaz modèle représentatif du caloporteur des centrales UNGG

Le gaz utilisé lors des expériences est un gaz modèle simplifié représentatif du caloporteur des centrales UNGG. Ce gaz est constitué majoritairement de dioxyde de carbone avec de faibles concentrations de monoxyde de carbone (de l'ordre du pourcent), de méthane, d'oxygène et d'hydrogène (de l'ordre de la centaine de ppmvol). Les spécifications ont été choisies en s'appuyant sur celles mesurées dans le caloporteur des centrales de Saint-Laurent-des-Eaux [Blanchard 1984]. Trois bouteilles de ce mélange ont été utilisées au cours de la thèse, fournis par les sociétés PRAXAIR® et MESSER®. La composition effective du gaz de ces trois bouteilles est décrite dans le Tableau 4 - 1.

Composants	Spécifications	Concentrations effectives		
		Bouteille 1	Bouteille 2	Bouteille 3
Monoxyde de carbone (CO)	2,5 % vol.	2,25±0,05 % vol.	2,49±0,05 % vol.	2,67±0,05 % vol.
Dioxygène (O ₂)	100 vol.ppm	91,0±4,5 ppmvol	98,0±5,0 ppmvol	119,7±6,0 ppmvol
Dihydrogène (H ₂)	100 vol.ppm	88,1±1,8 ppmvol	102,0±2,0 ppmvol	96,8±1,9 ppmvol
Méthane (CH ₄)	500 vol.ppm	478±9 ppmvol	511±10 ppmvol	536±11 ppmvol
Dioxyde de carbone (CO ₂)	Balance	Balance	Balance	Balance

Tableau 4 - 1 : Composition et spécifications des mélanges gazeux.

b. Présentation de la cellule d'irradiation

La cellule d'irradiation utilisée pour radiolyser le gaz au contact de l'échantillon, est la même que celle décrite dans le chapitre 3 (Figure 3 - 5). Le faisceau est extrait du vide dans la cellule au travers d'une feuille de Havar, qui est constitué d'un alliage métallique (principalement fer, cobalt et chrome) de 10 µm d'épaisseur. Le porte-échantillon a été modifié afin de pouvoir placer les échantillons en position horizontale de façon à ne pas les irradier. La cellule d'irradiation modifiée est représentée sur la Figure 4 - 2.

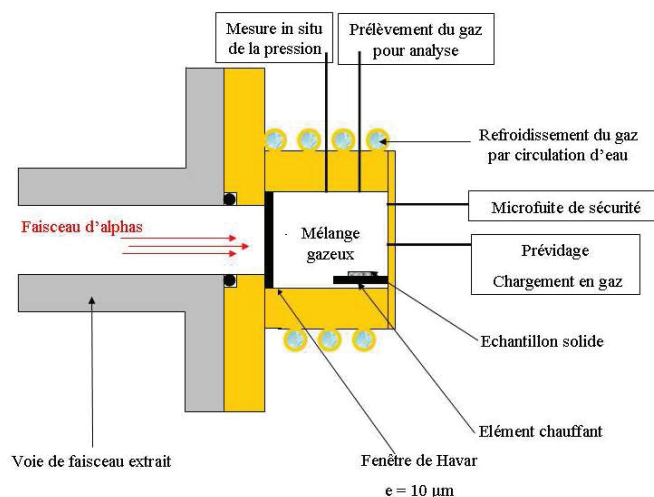


Figure 4 - 2 : Schéma de la cellule d'irradiation modifiée.

Les échantillons sont placés sur le porte-échantillon à l'intérieur de la cellule d'irradiation. Lors de la radiolyse, la température est maintenue constante. Lorsque la dose souhaitée a été déposée, on stoppe le chauffage. Les rampes de températures sont assez rapides, ce qui permet de négliger les temps de montée et de descente en température par rapport au temps de radiolyse.

c. Choix des conditions de radiolyse

Lors de la mise en place de cette expérience, un soin particulier a été porté au choix de l'énergie du faisceau d'ions hélium. En effet, afin de maximiser le dépôt de dose dans le mélange gazeux, il est nécessaire que les particules incidentes possèdent l'énergie la plus grande possible. Néanmoins, cette énergie est limitée par le fait que les ions doivent s'arrêter avant l'échantillon de graphite et ne pas entrer en contact avec les éléments de la cellule (pièces du porte-échantillon, parois de la cellule) du fait de la divergence du faisceau.

Pour déterminer l'énergie optimale du faisceau, une simulation de l'expérience a été réalisée avec le code de calcul « Monte-Carlo N-Particle eXtended » (MCNPX). Il s'agit d'un logiciel, développé par le laboratoire national de Los Alamos (USA), capable de simuler les interactions de particules, notamment des ions hélium, dans n'importe quel environnement [Fensin 2010].

MCNPX nécessite un fichier de données, appelé fichier d'entrée, décrivant :

- La géométrie du système,
- La composition précise de chaque matériau (corps présents, densité, ...),
- La source (nature, position, énergie...),
- Le type de valeurs que l'on souhaite calculer (appelé « TALLY »),
- La base de données qui contient, par exemple : les sections efficaces des éléments (probabilité qu'une particule entre en contact avec un noyau), le type d'interaction, la dispersion angulaire de la particule lors de son émission, le spectre énergétique de la particule émise, etc...

Suite aux différentes simulations réalisées, il a été décidé de travailler avec des particules hélium d'une énergie de 6,6 MeV. Ces paramètres de faisceau permettent de radiolyser le gaz quelle que soit la pression dans la cellule (entre $P_{\text{atmosphérique}}$ et 2 bars), sans irradier les surfaces solides de la cellule. La Figure 4 - 3 représente une simulation MCNPX du parcours du faisceau d'ions dans notre cellule d'irradiation à une pression de 1,5 bar et une énergie de 6,6 MeV.

Paroi intérieure

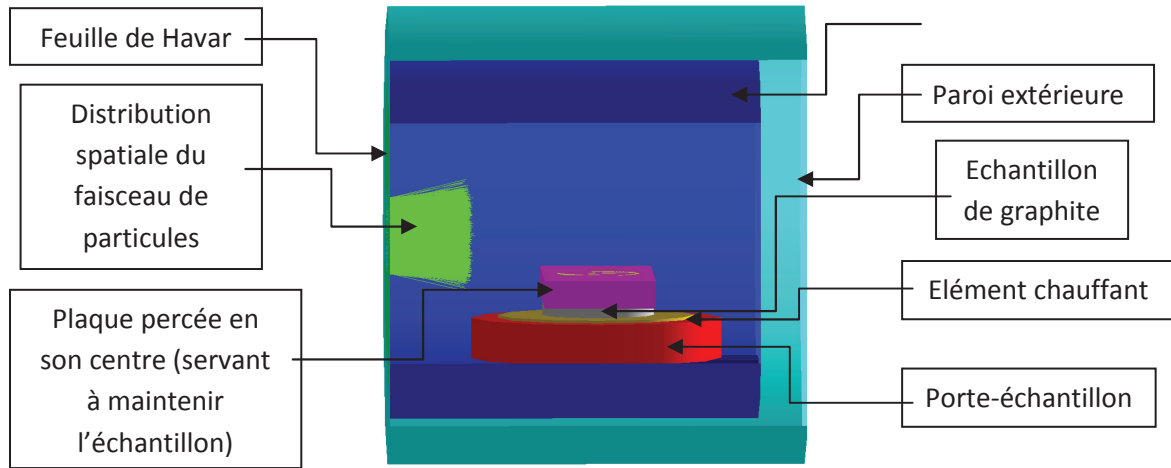


Figure 4 - 3 : Coupe transversale de la cellule d'irradiation et représentation du parcours des particules héliums dans le mélange gazeux à 1,5 bar, obtenue à l'aide du logiciel Moritz.

A l'aide des logiciels SRIM 2010 et MCNPX, l'énergie du faisceau après la traversée de la feuille de Havar a été calculée (Tableau 4 - 2).

	SRIM 2010	MCNPX
Energie des ions hélium de 6,60 MeV après la feuille de Havar	2,79 MeV	2, 86 MeV

Tableau 4 - 2 : Energie des héliums calculée par SRIM 2010 et MCNPX après traversée de la feuille de Havar.

Les énergies calculées sont voisines de 2,8 MeV. Pour la suite de notre étude, c'est la valeur calculée par MCNPX qui sera retenue notamment pour le calcul de la dose déposée, car celle-ci, contrairement à SRIM, prend en compte la géométrie complète de la cellule de radiolyse.

d. Méthode de calcul de la dose déposée

La dose déposée dans le gaz, notée D_{gaz} et exprimée en Gy, est l'un des paramètres qui varie au cours de notre étude. Elle dépend principalement des caractéristiques du faisceau et du temps de radiolyse. Plus le temps d'expérience est long et plus la dose déposée dans le gaz est élevée. La dose déposée est définie par l'équation 4-1 :

$$D_{\text{gaz}} = \frac{\Delta E_{\text{déposée}}}{\Delta m} \quad (4 - 1)$$

Avec : $\Delta E_{\text{déposée}}$ (en J) l'énergie déposée lors de la radiolyse et Δm (en kg) la masse de gaz radiolysé.

Pour déterminer la dose déposée, il est nécessaire de calculer l'énergie déposée et la masse de gaz radiolysée. L'énergie déposée tient compte de l'énergie avec laquelle les particules arrivent dans le mélange gazeux. Elle peut être calculée à l'aide de l'équation 4-2 :

$$\Delta E_{\text{déposée}} = \text{nombre d'ions hélium} \times E_{\text{particule}} \times 1,6 \times 10^{-19} \quad (4 - 2)$$

$$\text{où : nombre d'ions hélium} = \frac{I \times \Delta t}{2q} \quad (4-3)$$

Avec : $E_{\text{particule}}$ (en eV) l'énergie des particules à la sortie de la feuille de Havar, I (en A) l'intensité du faisceau, Δt (en s) le temps d'irradiation et $2q$ la charge d'un hélium.

La masse de gaz radiolysé est calculée en s'appuyant sur l'équation des gaz parfaits. Pour cette équation, nous faisons l'approximation que le gaz est constitué essentiellement de dioxyde de carbone :

$$\Delta m = n \times M_{\text{CO}_2} = \frac{P \times V}{R \times T} \times M_{\text{CO}_2} \quad (4-4)$$

Avec : n (en mol) la quantité de matière dans la cellule, rapportée à du CO_2 pur, M_{CO_2} la masse molaire du dioxyde de carbone, P (en Pa) la pression dans la cellule, V le volume de la cellule égal à $49,6 \text{ cm}^3$, R la constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et T (en K) la température.

Ces relations permettront, par la suite, de calculer la dose déposée dans le gaz pour chaque expérience.

2. Evolution des concentrations des espèces gazeuses

L'analyse du mélange gazeux a été réalisée par micro-chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. L'appareillage utilisé est constitué de trois colonnes capillaires distinctes permettant les analyses simultanées. Les caractéristiques de ces colonnes sont présentées dans le Tableau 4 - 3. Elles ont toutes les trois une utilité différente car leurs propriétés de rétention ne sont pas les mêmes sur les espèces gazeuses.

Type de colonne	Nature de la phase stationnaire	Longueur du capillaire	Diamètre interne	Epaisseur de la phase stationnaire	Composés séparés
MS5A (A)	Tamis moléculaire 5Å	10 m	0,32 mm	12 µm	He, H ₂ , Ne, Ar, O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO
PPU (B)	Divinylbenzène éthylène glycol diméthacrylate	8 m	0,32 mm	30 µm	Composés carbonés légers : de C ₁ à C ₄
OV1 (C)	Diméthylpolysiloxane	8 m	0,15 mm	2 µm	Composés carbonés lourds : de C ₄ à C ₈

Tableau 4 - 3 : Caractéristiques des colonnes capillaires.

La colonne MS5A, dite colonne A, a pour propriété de retenir fortement le dioxyde de carbone ce qui a pour conséquence de créer un effet de saturation de la colonne (diminution de la rétention des autres espèces gazeuses). Afin d'éluer le CO_2 et conserver les propriétés de la colonne, des séances de régénération sont à effectuer après chaque utilisation de notre gaz représentatif du caloporteur UNGG. En outre, la colonne est dédiée au gaz inorganiques tel que le dioxygène, le dihydrogène, l'azote... La colonne PLOTU (colonne B) permet la séparation des composés carbonés ne possédant pas plus de 4 atomes de carbone. C'est le cas par exemple du monoxyde de carbone, du méthane et du dioxyde de

carbone présents dans le mélange gazeux. Tous les autres composés gazeux, y compris l'eau, sont élués rapidement et non présents sur les chromatogrammes de la colonne B. La colonne OV1 (colonne C) permet une bonne séparation des composés carbonés à longue chaîne, c'est-à-dire, dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 4 et 8. Ceci diminue le pouvoir séparateur des composés carbonés plus légers. De plus, un pic correspondant à l'eau peut être observé sur cette colonne si le mélange gazeux en contient. Ce n'est pas le cas pour le mélange représentatif du caloporteur UNGG que l'on utilise, mais la production d'H₂O par radiolyse ainsi que le relâchement par les échantillons sont possibles.

L'étude de l'évolution des concentrations des espèces gazeuses dans le gaz au cours de la radiolyse a été réalisée en présence et en l'absence d'un échantillon de graphite implanté en ³⁷Cl chauffé à 500 °C. Les différentes doses déposées dans le gaz, en présence d'échantillons chauffés, sont égales à 5 MGy, 10 MGy et 18 MGy. Pour cette dernière valeur, nous avons réalisé deux expériences : la première sans changer le gaz (1 x 18 MGy), la seconde en rechargeant en gaz neuf tous les 3 MGy (6 x 3 MGy). Connaissant le rôle inhibiteur du méthane sur la corrosion radiolytique (chapitre 1), l'objectif de ces rechargements est de maintenir au cours de la radiolyse une concentration en méthane non nulle afin d'étudier son influence pour des doses intégrées longues. En effet, les expériences de radiolyse de C-E. Vaudey et de G. Silbermann [Vaudey 2010; Silbermann 2013] montrent que le méthane est préférentiellement consommé au cours des 5 premiers MGy.

La Figure 4 - 4 et la Figure 4 - 5 représentent l'évolution des concentrations en dihydrogène, méthane et monoxyde de carbone dans le gaz radiolysé par un faisceau de particule hélium dans les deux cas étudiés.

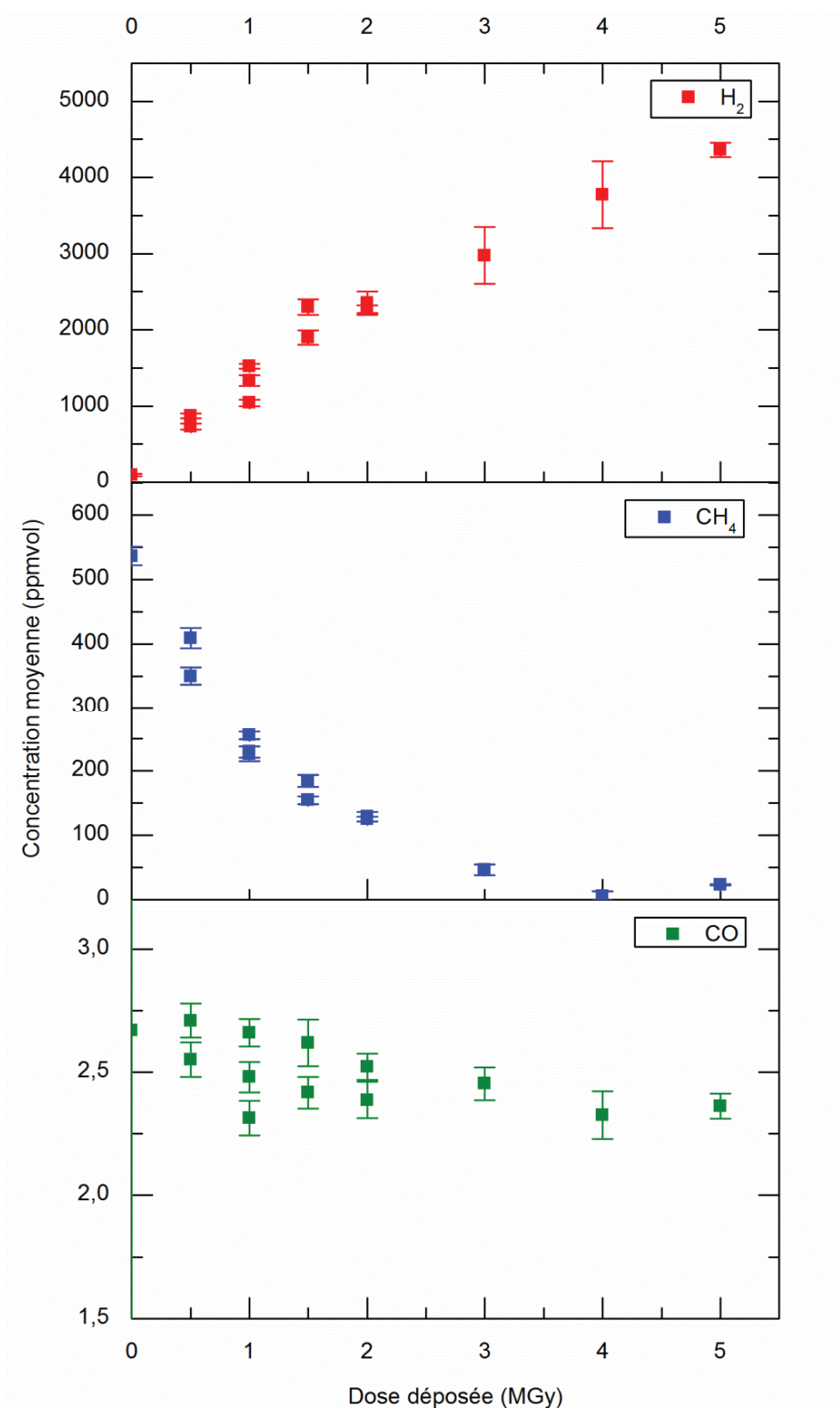


Figure 4 - 4 : Evolution de la concentration de dihydrogène, de méthane et de monoxyde de carbone dans le mélange gazeux en fonction de la dose déposée au cours de la radiolyse en l'absence d'échantillons.

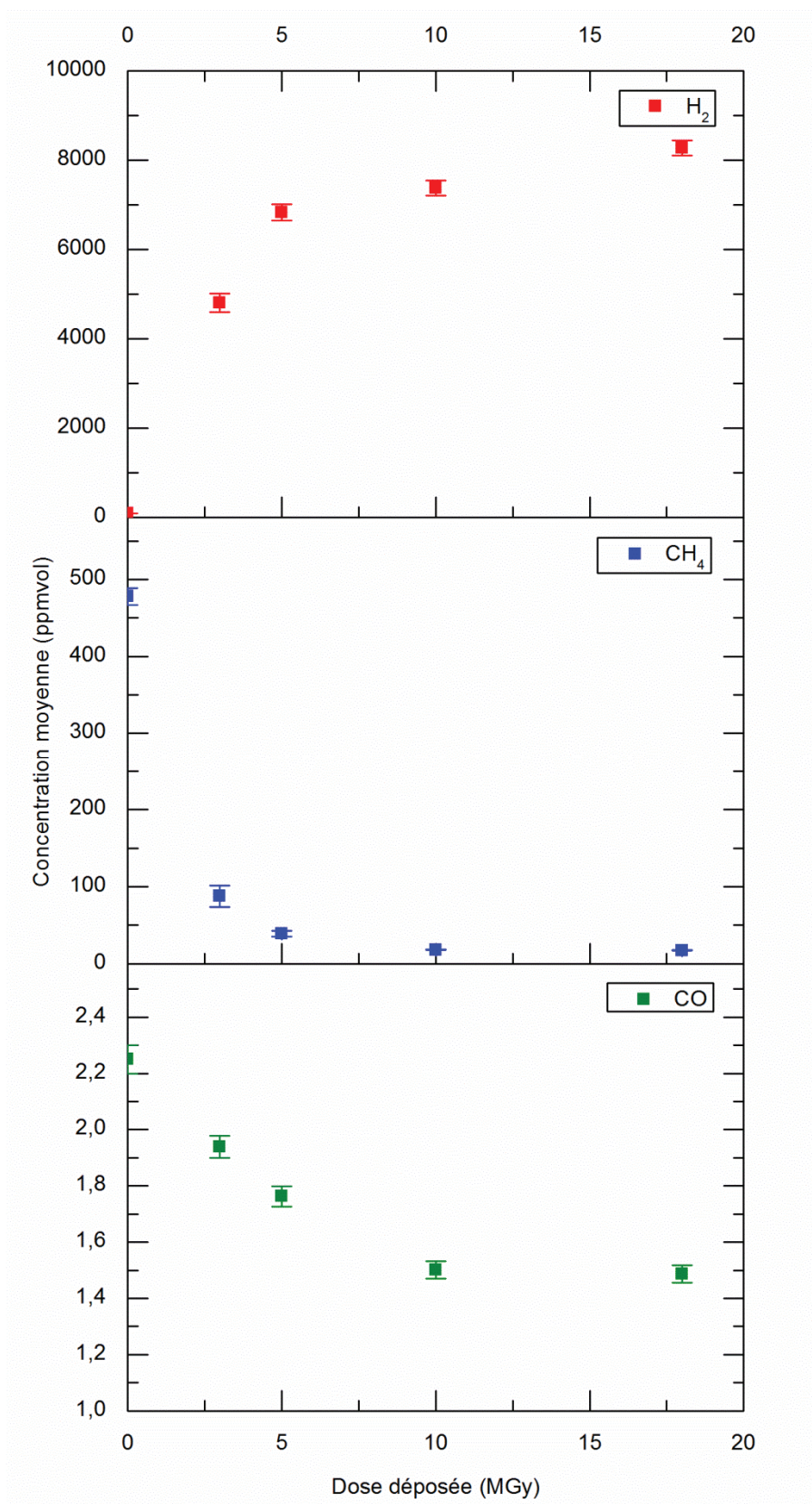


Figure 4 - 5 : Evolution de la concentration de dihydrogène, de méthane et de monoxyde de carbone dans le mélange gazeux en fonction de la dose déposée au cours de la radiolyse en présence d'échantillons chauffés.

Nous observons sur la Figure 4 - 4 et la Figure 4 - 5 que la concentration en méthane diminue au cours de la radiolyse jusqu'à être quasi-nulle dès 5 MGy. Cette consommation du méthane est liée à la production de dihydrogène. En effet, la concentration de dihydrogène atteint une valeur de 4360 ppmvol. à 5 MGy en l'absence d'échantillon et 7000 ppmvol. en présence d'échantillon. En parallèle, nous remarquons que la concentration en monoxyde de carbone diminue légèrement au cours des deux premiers MGy déposés dans le gaz avant de se stabiliser à une valeur de 2,2 %vol. en l'absence d'échantillon et 1,5 %vol. en présence d'échantillon. En conclusion, nous constatons que l'évolution des concentrations dans le gaz est similaire que se soit en présence ou en absence d'échantillon chauffé à 500 °C.

3. Mobilité du chlore au cours de la radiolyse

a) Mobilité du chlore dans les échantillons (fF)

L'analyse des profils de chlore des échantillons (fF) après les expériences de radiolyse à 500 °C a été réalisée par TOF-SIMS. Les profils moyens de concentration en ^{37}Cl sont représentés sur la Figure 4 - 6. Par ailleurs, un profil moyen calculé à partir de dix analyses TOF-SIMS effectuées sur plusieurs échantillons « tel qu'implanté » sert de référence.

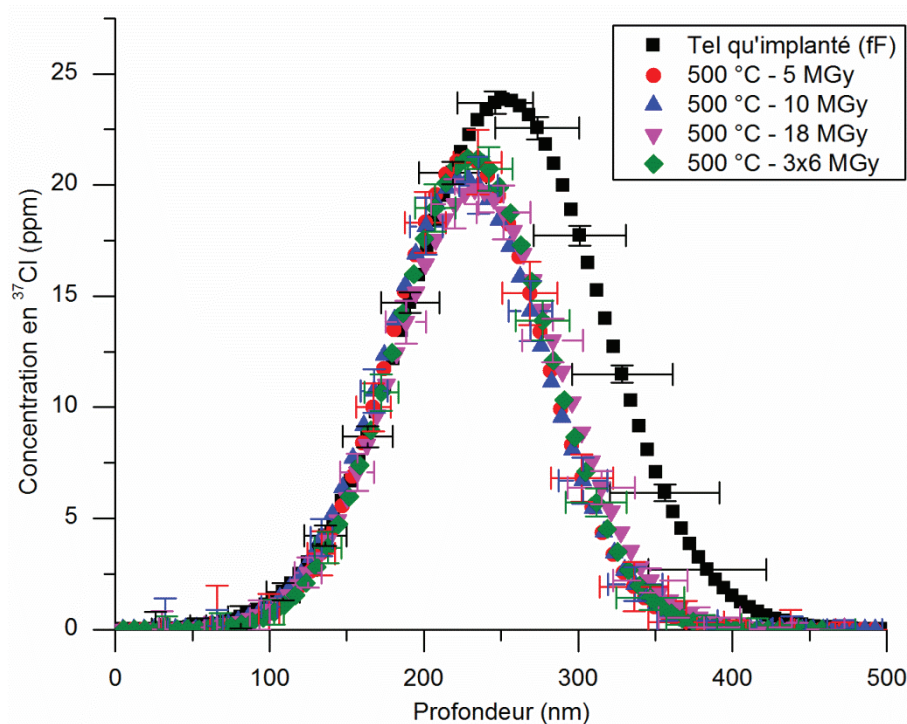


Figure 4 - 6 : Profils moyens de concentration du ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (fF), chauffé à 500 °C et mis au contact du mélange gazeux radiolysé.

Le Tableau 4 - 4 présente les valeurs du parcours projeté R_p , de la largeur à mi-hauteur FWHM et de l'aire pour tous les profils de chlore présentés sur la figure précédente.

Température	Dose déposée (MGy)	FWHM (nm)	R_p (nm)	Aire (ppm.nm)
500 °C	Tel qu'implanté	125±50	252±25	3750±130
	5 MGy	99±30	228±15	2630±390
	10 MGy	103±24	226±12	2630±330
	18 MGy	108±32	234±16	2670±320
	3x6 MGy	100±30	231±15	2660±280

Tableau 4 - 4 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du parcours projeté R_p et de l'aire des profils moyens de concentration en ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implantés, chauffés à 500 °C et mis en présence du gaz radiolysé à 5 MGy, 10 MGy, 18 MGy et 3x6 MGy.

La Figure 4 - 6 et les données du Tableau 4 - 4 montrent que les valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM et du parcours projeté R_p sont toutes identiques à l'incertitude près. De plus, une diminution de l'aire des profils moyens de concentration du ^{37}Cl par rapport à celle du profil moyen tel qu'implanté (fF) dès 5 MGy est observée. Au-delà de cette dose, les profils sont tous superposables, aux incertitudes près. Les aires des profils moyens de concentration du ^{37}Cl des échantillons chauffés à 500 °C en présence du gaz radiolysé sont égales à l'incertitude près et inférieures à l'aire du profil moyen de concentration en ^{37}Cl d'un tel qu'implanté (fF).

Nous avons pu déterminer les pourcentages de relâchement. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 4 - 5.

Température	Dose déposée (MGy)	Relâchement en ^{37}Cl (%)
500 °C	5 MGy	29,8±4,7
	10 MGy	29,7±4,0
	18 MGy	29,1±3,4
	3x6 MGy	28,7±3,7

Tableau 4 - 5: Relâchements en ^{37}Cl en fonction de la dose déposée dans le gaz dans le cas d'échantillons de l'empilement de SLA2 tel qu'implanté (fF), chauffé à 500 °C et mis en présence du gaz radiolysé.

Notons que les pourcentages de relâchement en ^{37}Cl restent constants, légèrement inférieurs à 30 %, quelle que soit la dose déposée dans le gaz.

La Figure 4 - 7 représente le pourcentage de relâchement calculé pour chacun des échantillons en fonction de la dose déposée dans le gaz. Pour comparaison, nous avons ajouté en rouge sur cette figure le pourcentage de relâchement mesuré lors d'un traitement thermique de 8 h à 500 °C.

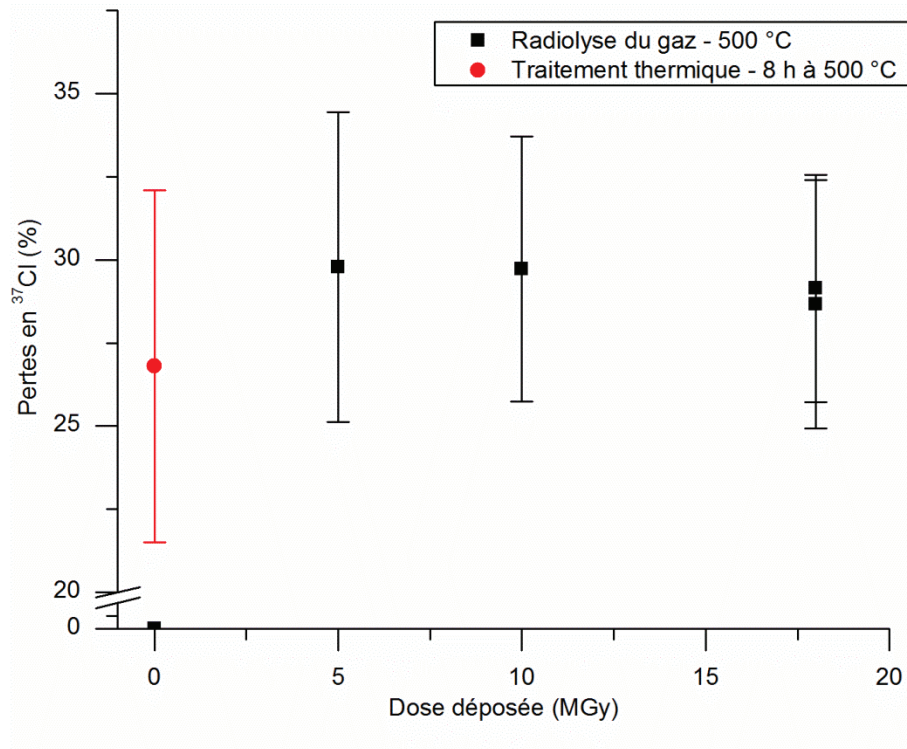


Figure 4 - 7 : Relâchement en chlore implanté en fonction de la dose déposée dans le gaz.

Sur cette figure, nous observons que le relâchement en chlore implanté est constant, autour de 30 %, quelle que soit la dose déposée dans le gaz. En ce qui concerne les deux échantillons chauffés à 500 °C et mis en présence du gaz radiolysé à 18 MGy, les valeurs de relâchement obtenues sont similaires aux incertitudes près. Ces valeurs sont identiques, aux incertitudes près, à celle obtenue pour le même type d'échantillon chauffé sous vide à 500 °C. En conclusion, le relâchement du chlore semble essentiellement lié aux effets de la température seule.

b) Mobilité du chlore dans les échantillons (FF)

Les effets de la radiolyse du gaz sur le comportement du chlore dans les échantillons (FF) ont été étudiés à température ambiante et à 200 °C. Il s'agit ici d'échantillons issus de l'empilement du réacteur G2. Suite aux expériences de radiolyse, les échantillons ont été analysés par rétrodiffusion Rutherford avec un faisceau de particules hélium de 2 MeV. La Figure 4 - 8 représente les profils de chlore obtenus après radiolyse du mélange gazeux à température ambiante. Les doses déposées sont respectivement de 3 MGy et 6 MGy. La Figure 4 - 9 représente les profils de concentrations en chlore des échantillons placés au contact du gaz radiolysé et chauffés à une température de 200 °C. Les doses déposées dans le gaz sont de 3 MGy, 6 MGy, 9 MGy et 20 MGy. Elles ont été choisies afin d'augmenter la gamme étudiée à température ambiante dans le but de maximiser les éventuels effets de la radiolyse. Pour mémoire, les profils de chlore obtenus après recuit seul sont montrés Figure 2-34.

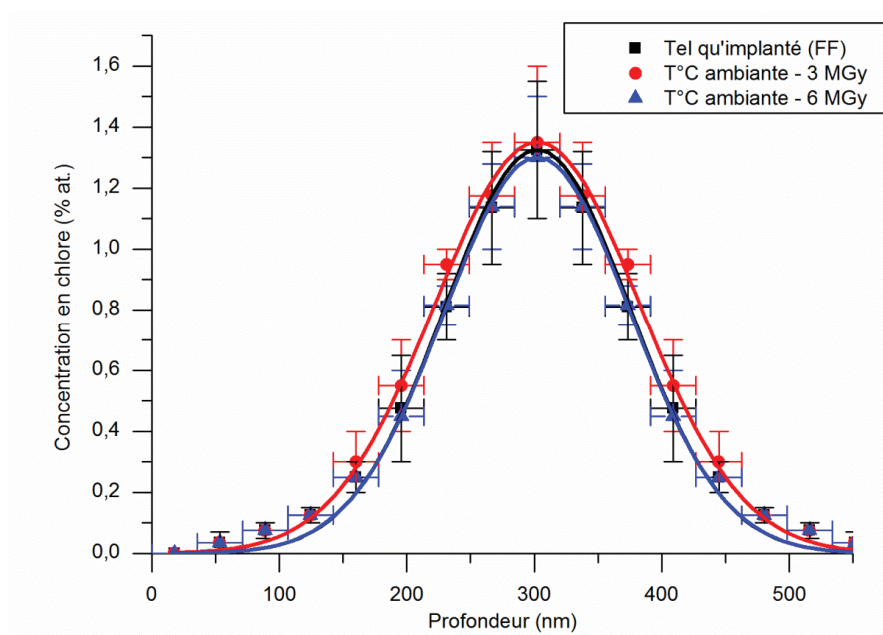


Figure 4 - 8 : Profils de concentration du chlore, obtenus par RBS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de G2 tel qu'implanté (FF) après radiolyse du gaz à 3 MGy et 6 MGy, à température ambiante.

La Figure 4 - 8 montre que, pour les deux différentes doses déposées dans le gaz, les profils de concentration du chlore après radiolyse sont compris dans les barres d'incertitude du profil tel qu'implanté (FF). A température ambiante, la dose déposée ne semble donc pas avoir d'effet sur le comportement du chlore dans les échantillons (FF) entre 0 et 6 MGy.

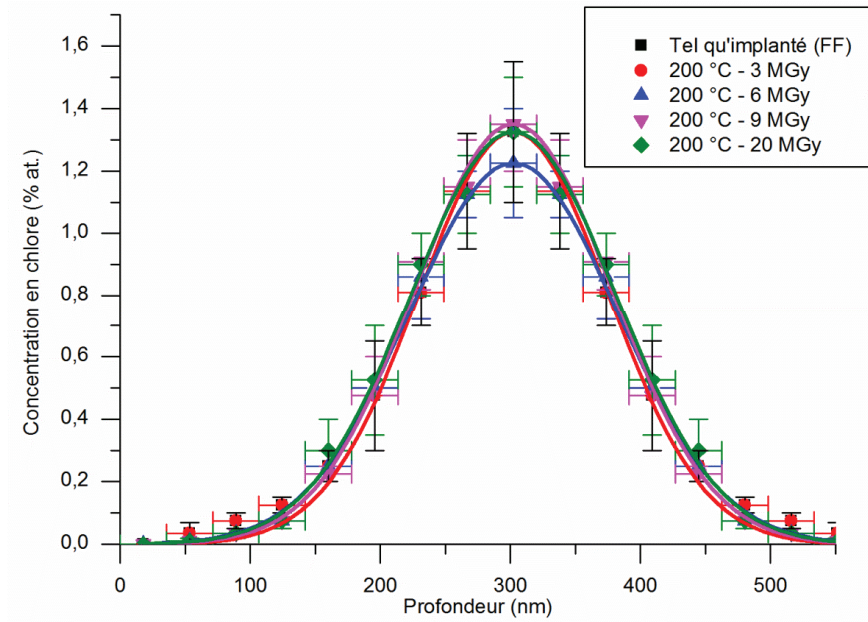


Figure 4 - 9 : Profils de concentration du chlore, obtenus par RBS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de G2 tel qu'implanté (FF) après radiolyse du gaz à 3 MGy, 6 MGy, 9 MGy et 20 MGy, à 200 °C.

La Figure 4 - 9 montre que, dans l'ensemble, quelle que soit la dose déposée, les profils de concentration du chlore après radiolyse du gaz sont compris dans les barres d'incertitude du profil tel qu'implanté (FF). D'une manière générale, les aires des profils des échantillons traités sont égales aux incertitudes près et comparables à celle du profil tel qu'implanté. Seule l'aire du profil de concentration du chlore pour une dose déposée de 6 MGy semble légèrement plus faible, mais cependant comprise dans les incertitudes. Par conséquent, à 200 °C, la radiolyse du gaz jusqu'à une dose de 20 MGy ne favorise pas le relâchement du chlore.

4. Evolution de la structure du graphite au cours de la radiolyse

Les échantillons (fF) de graphite nucléaire issus de l'empilement de SLA2 ont été analysés après traitement par microspectrométrie Raman et également par microscopie optique. Les échantillons ont conservé une surface polie et ne présentent aucune trace d'oxydation visible.

La Figure 4 - 10 représente les spectres Raman. Un spectre obtenu à partir d'un échantillon tel qu'implanté (fF) sert de référence. Ces spectres ont ici été obtenus avec un laser d'une longueur d'onde de 785 nm contrairement aux précédents spectres obtenus avec un laser de longueur d'onde égale à 514,5 nm, en raison d'un problème technique au moment des analyses. En conséquence, il ne nous a pas semblé pertinent de déconvoluer ces spectres Raman et de comparer les valeurs des différents paramètres (I_{D1}/I_G et FWHM G) à celles déterminées dans les chapitres précédents. Pour mémoire, les spectres Raman obtenus après recuit seul sont montrés Figure 2-33.

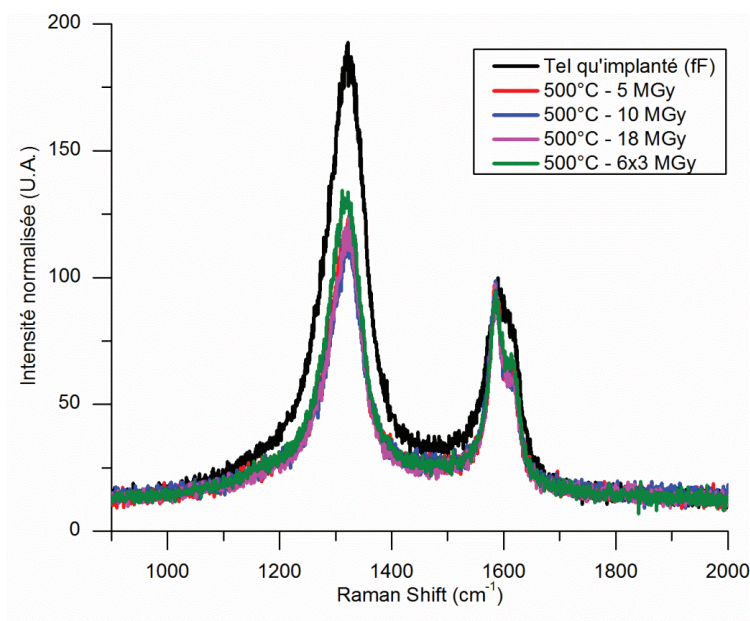


Figure 4 - 10 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 785 nm) d'échantillons (fF) chauffés à 500 °C en présence du mélange gazeux radiolysé à 5 MGy, 10 MGy et 18 MGy.

Nous observons sur cette figure que l'intensité des bandes de défauts, notamment la bande D₁, ainsi que la largeur à mi-hauteur de la bande G sont plus faibles pour les spectres Raman des échantillons chauffés à 500 °C et mis en contact du gaz radiolysé par rapport au spectre Raman de l'échantillon tel qu'implanté (fF). De plus, malgré une forte différence de la dose déposée dans le gaz, les spectres Raman des échantillons chauffés à 500 °C et mis en contact du gaz radiolysé sont quasiment tous superposables. Ainsi, quelle que soit la dose déposée dans le gaz, les échantillons ont subi une restructuration identique. Ceci témoigne du rôle prédominant de la température sur la restructuration des échantillons.

5. Conclusion

En conclusion, au cours des expériences de radiolyse réalisées en présence d'un échantillon de graphite nucléaire implanté en chlore, nous avons observé que les relâchements de chlore en présence de gaz radiolysé sont égaux à ceux observés dans le chapitre 2. De plus, quelle que soit la dose déposée (de 3 MGy à 18 MGy), les spectres Raman sont superposables. La radiolyse du gaz n'a donc aucun effet sur l'évolution de la structure des échantillons et sur la migration du chlore. Cela est probablement lié au fait que les radicaux libres produits par la radiolyse du gaz se recombinaient avant d'atteindre la surface du graphite en raison de leurs très faibles temps de vie compris entre 10^{-15} s et 10^{-6} s [Bouniol 2004]).

II. Effets couplés de la radiolyse et de l'irradiation du graphite sur le comportement du chlore

Dans le but de poursuivre cette étude, nous avons choisi d'irradier simultanément le gaz et le graphite en plaçant l'échantillon en position verticale, face au faisceau d'ions hélium. En ajustant l'énergie du faisceau, il est possible de modifier la distance parcourue par les ions dans le gaz. Afin d'étudier l'influence des pouvoirs d'arrêts électronique et nucléaire sur le comportement du chlore, deux configurations d'irradiations ont été mises en place : l'une où les particules ionisantes stoppent à l'interface gaz/solide ; l'autre où les ions pénètrent dans l'échantillon.

D'autre part, d'autres expériences ont été consacrées à l'irradiation gamma simultanée du gaz et du graphite, à température ambiante afin d'approfondir notre étude.

Dans un premier temps nous présenterons le protocole expérimental et les résultats portant sur l'étude de la radiolyse et de l'irradiation par un faisceau d'ions hélium. Puis, dans une seconde partie, nous comparerons ces résultats avec ceux obtenus suite aux irradiations gamma.

1. Radiolyse du gaz et irradiation du graphite par un faisceau d'ions hélium

a) Protocole expérimental

Le protocole expérimental mis en place pour cette étude est présenté sur la Figure 4 - 11.

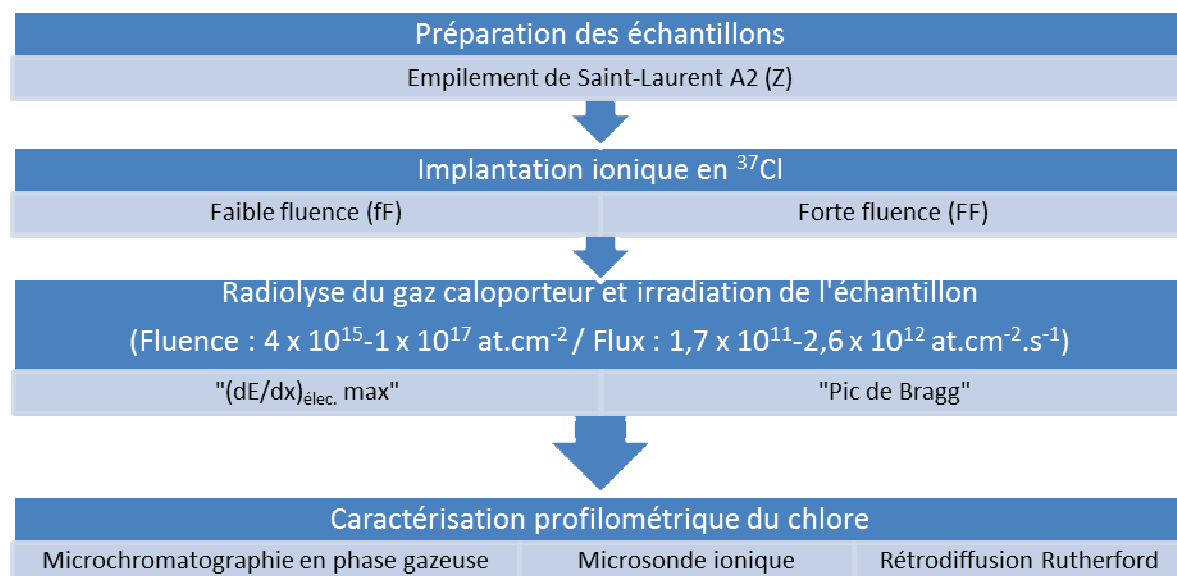


Figure 4 - 11 : Schéma du protocole expérimental mis en place pour étudier les effets de la radiolyse du gaz et de l'irradiation du graphite par un faisceau d'ions hélium sur le comportement du chlore.

Pour ces expériences, les échantillons utilisés sont tous issus de l'empilement de Saint-Laurent A2. Nous avons utilisé la même cellule que précédemment en plaçant le porte-échantillon, décrit dans le chapitre 3, en position verticale. La distance entre la feuille de Havar et l'échantillon est approximativement égale à 1 cm et varie selon l'épaisseur de l'échantillon. Celle-ci est systématiquement mesurée afin d'ajuster l'énergie du faisceau par rapport au parcours des ions par le code de calcul MCNPX.

Deux configurations ont été utilisées. Elles sont présentées sur la Figure 4 - 12 et la Figure 4 - 13.

- Configuration « (dE/dx)_{élec.} max » (figure 4-12) : l'énergie du faisceau d'ions est choisie de manière à pénétrer dans l'échantillon. Cela permet de placer le maximum du TEL à la surface de l'échantillon et de maximiser le pouvoir d'arrêt électronique, noté S_e , dans la zone implantée en chlore ($S_e = 420$ keV/μm). Ces conditions favorisent la formation de radicaux libres à la surface de l'échantillon.

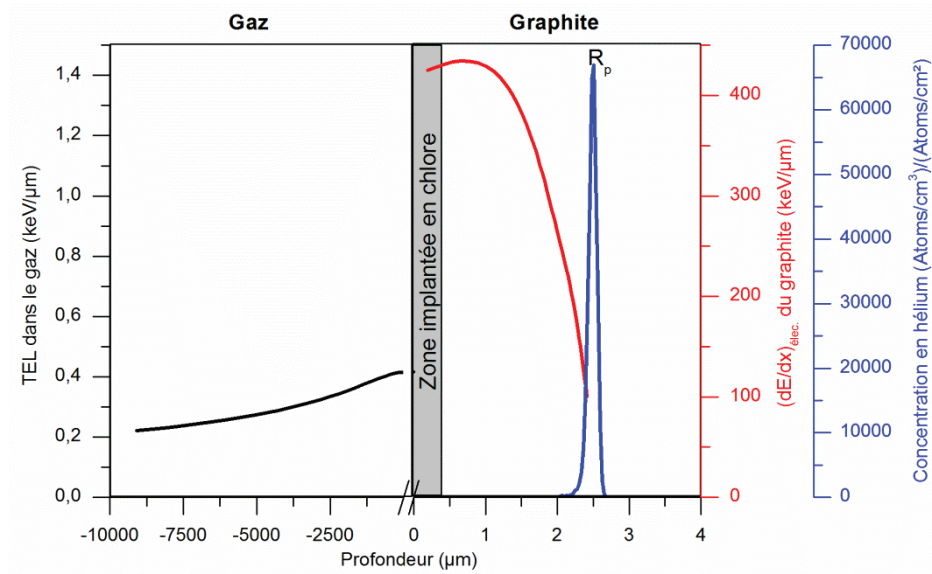


Figure 4 - 12 : Configuration « $(dE/dx)_{elec. max}$ » - illustration du parcours des ions et des pouvoirs d'arrêt du graphite et du gaz [Ziegler 1985].

- Configuration « Pic de Bragg » (Figure 4-13) : dans cette configuration, le maximum du TEL est loin de la surface de l'échantillon et le parcours projeté R_p est à l'interface avec le gaz.

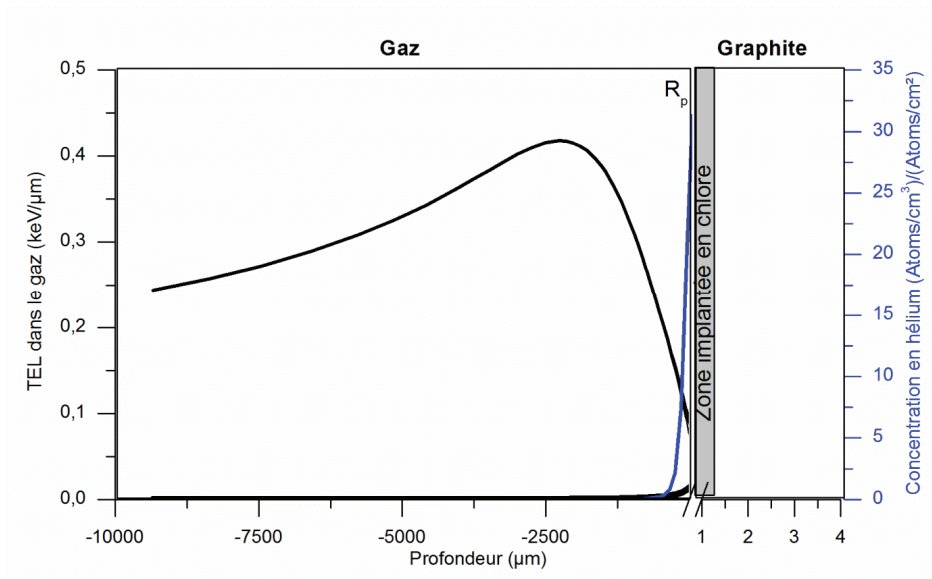


Figure 4 - 13 : Configuration « Pic de Bragg » - illustration du parcours des ions et des pouvoirs d'arrêt du graphite et du gaz [Ziegler 1985].

De plus, nous avons cherché à coupler les effets de la température à ceux de la radiolyse et de l'irradiation. Pour cela, certaines des irradiations ont été réalisées à 500 °C. Le Tableau 4 - 6 résume les conditions opératoires de ces irradiations (mode d'irradiation, fluence d'implantation de l'échantillon, température de l'échantillon, dose déposée dans le gaz, flux et fluence d'irradiation de l'échantillon, durée de l'irradiation).

Réf.	Mode d'irradiation	[³⁷ Cl]	Température (°C)	Dose déposée (MGy)	Flux (at.cm ⁻² .s ⁻¹)	Fluence (at.cm ⁻²)	Durée (min)
A	« (dE/dx) _{élec.} max »	(fF)	25	10,3±1,6	1,7x10 ¹¹	4,0x10 ¹⁵	390
B		(fF)	500	10,4±1,6	1,7x10 ¹¹	4,0x10 ¹⁵	390
C		(fF)	500	24,0±3,0	2,2x10 ¹¹	7,2x10 ¹⁵	540
D		(FF)	25	10,9±1,6	1,7x10 ¹¹	4,0x10 ¹⁵	390
E		(FF)	500	10,8±1,6	1,7x10 ¹¹	4,0x10 ¹⁵	385
F		(FF)	500	28,1±4,2	2,6x10 ¹²	1,3x10 ¹⁷	835
G	« Pic de Bragg »	(fF)	500	17,7±2,2	2,3x10 ¹¹	5,7x10 ¹⁵	420
H		(FF)	500	17,1±2,1	2,4x10 ¹¹	6,0x10 ¹⁵	420

Tableau 4 - 6 : Résumé des conditions opératoires des irradiations aux ions hélium réalisées sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL.

De manière générale, les expériences ont duré entre 390 min et 420 min et ont permis d'atteindre des doses déposées dans le gaz comprises entre 10 MGy et 18 MGy (ref. A, B, D, E, G et H). A deux reprises (ref. C et F), nous avons prolongé la durée des irradiations afin de maximiser la fluence.

b) Evolution des concentrations des espèces gazeuses

L'analyse du mélange gazeux a été réalisée par micro-chromatographie en phase gazeuse pour les irradiations B, G et H. La Figure 4 - 14 et la Figure 4 - 15 représentent respectivement l'évolution des concentrations en dihydrogène et en monoxyde de carbone au cours des expériences couplant la radiolyse et l'irradiation. Nous y avons également ajouté, en bleu, les concentrations en dihydrogène et en monoxyde de carbone mesurées lors des expériences de radiolyse en présence d'échantillons chauffés à 500 °C (Figure 4 - 5). En ce qui concerne les concentrations de méthane dans le gaz à l'issue des expériences, les teneurs mesurées sont toutes nulles et cohérentes avec les évolutions observées au cours des expériences de radiolyse du gaz en présence d'un échantillon de graphite chauffé à 500 °C (Figure 4 - 5).

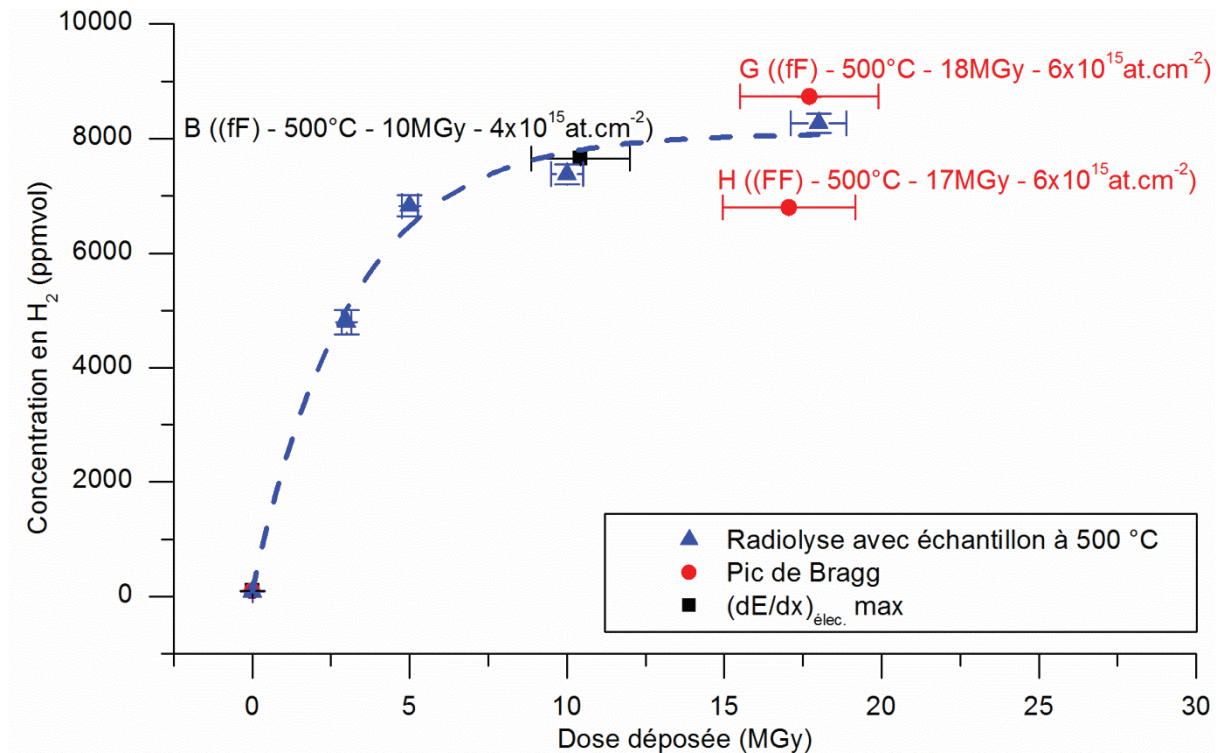


Figure 4 - 14 : Evolution de la concentration du dihydrogène en fonction de la dose déposée pour les expériences de radiolyse du gaz en présence d'un échantillon de graphite chauffé à 500 °C (en bleu) et pour les expériences de couplage entre radiolyse du gaz et irradiation du graphite (en rouge et noir). La courbe en tirets permet de guider l'œil.

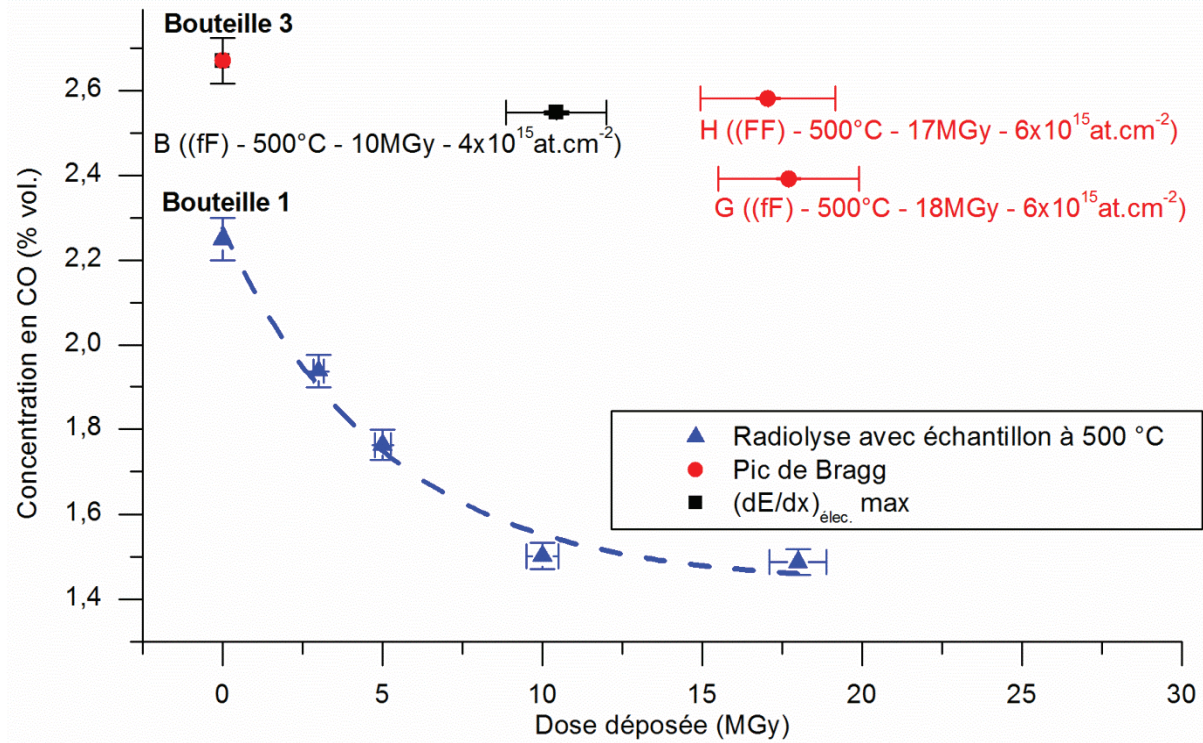


Figure 4 - 15 : Evolution de la concentration du monoxyde de carbone en fonction de la dose déposée pour les expériences de radiolyse du gaz en présence d'un échantillon de graphite chauffé à 500 °C (en bleu) et pour les expériences de couplage entre radiolyse du gaz et irradiation du graphite (en rouge et noir). La courbe en tirets permet de guider l'œil.

Nous observons sur la Figure 4 - 14 que, quelle que soit la configuration mise en place, la concentration en dihydrogène augmente en fonction de la dose déposée. Les valeurs atteintes sont comprises entre 5500 ppmvol. et 9000 ppmvol. Ces résultats sont en accord avec les évolutions observées au cours des expériences de radiolyse du gaz en présence d'un échantillon de graphite chauffé à 500 °C (Figure 4 - 5).

En ce qui concerne la Figure 4 - 15, que ce soit en configuration « $(dE/dx)_{\text{élec. max}}$ » ou « Pic de Bragg », la concentration en monoxyde de carbone diminue pour atteindre des valeurs comprises entre 2,4 %vol. et 2,6 %vol. Ces valeurs sont différentes de celles mesurées lors des expériences de radiolyse du gaz en présence d'échantillon chauffé à 500 °C (Figure 4 - 5). Gardons à l'esprit que les teneurs effectives en monoxyde de carbone avant irradiation sont différentes en raison de l'utilisation de deux bouteilles de gaz. Ceci, en plus d'une différence de mécanisme de radiolyse, pourrait expliquer les différences observées.

c) Mobilité du chlore

La Figure 4 - 16 représente les profils moyens de concentration en ^{37}Cl des échantillons implantés (fF) après irradiation, ainsi qu'un profil de référence correspondant à un échantillon tel qu'implanté (fF).

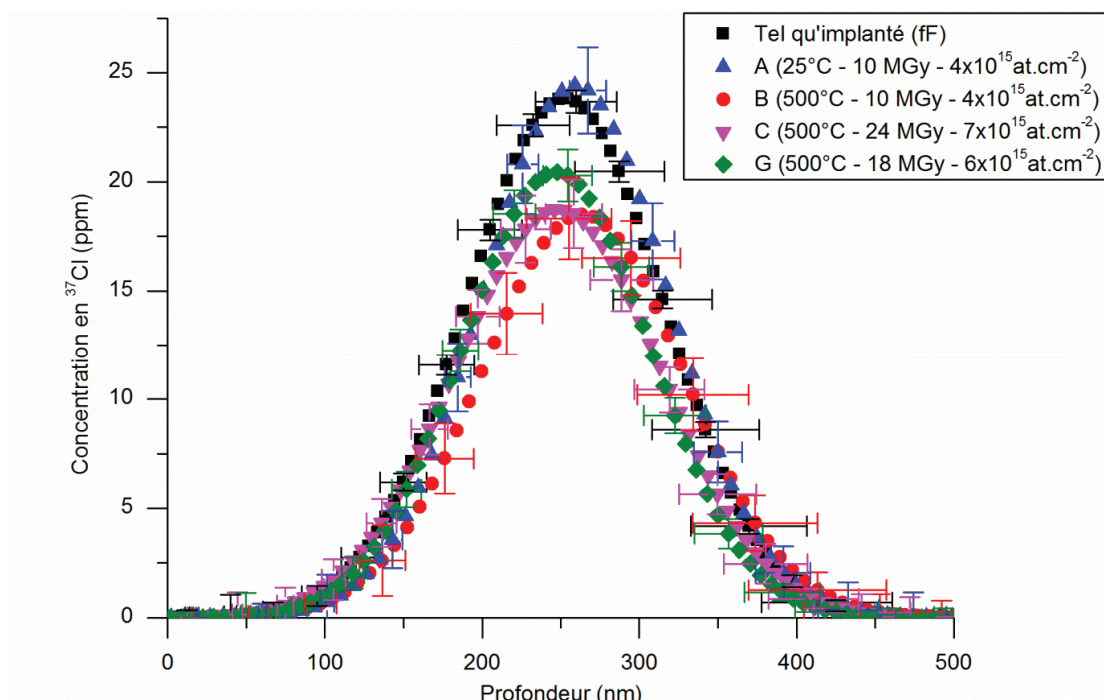


Figure 4 - 16 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (fF), irradiés et mis en présence du gaz radiolysé.

Les échantillons (FF) irradiés ont été analysés par RBS en utilisant un faisceau d'ions hélium de 2 MeV. La Figure 4 - 17 représente les profils de chlore obtenus après traitement des spectres RBS.

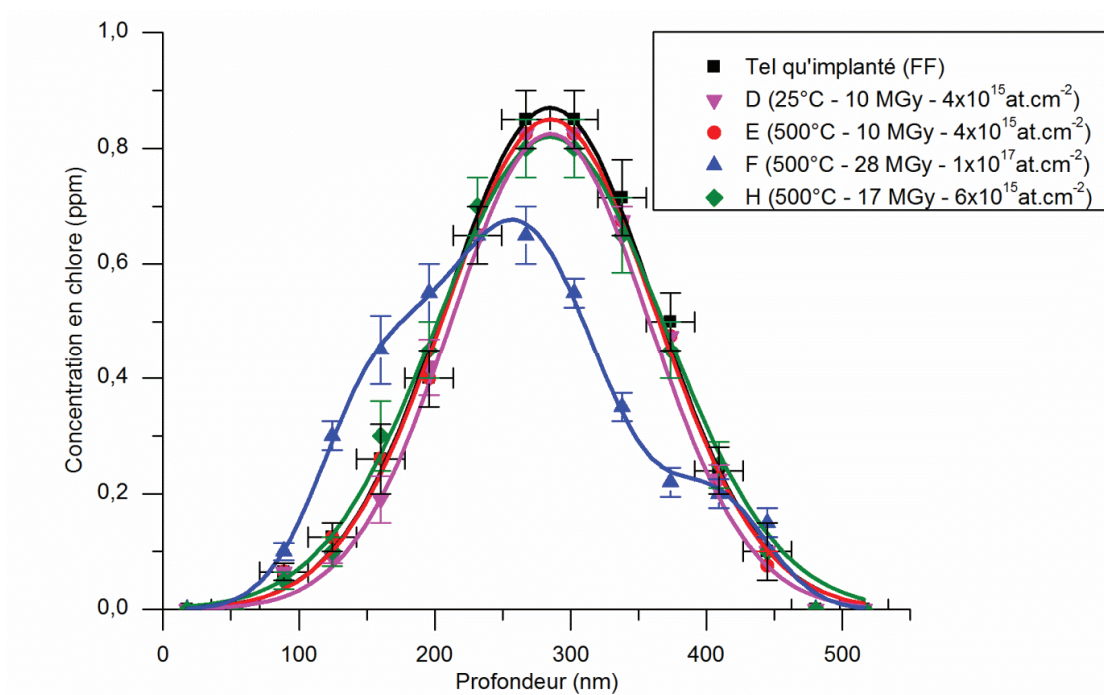


Figure 4 - 17 : Profils de concentration du chlore, obtenus par RBS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (FF), irradiés et mis en présence du gaz radiolysé.

Le Tableau 4 - 7 rassemble les valeurs du parcours projeté R_p , de la largeur à mi-hauteur FWHM et de l'aire pour les profils de concentration en chlore des échantillons de graphite nucléaire tel qu'implanté (fF) et (FF) et irradiés et mis en présence du gaz radiolysé.

Ref	Température (°C)	FWHM (nm)	R_p (nm)	Aire
Tel qu'implanté (fF)	-	125±50	252±25	3750±130 ppm.nm
A	25	118±22	259±11	3630±660 ppm.nm
B	500	129±54	263±27	2990±530 ppm.nm
C	500	131±34	248±17	3080±480 ppm.nm
G	500	120±28	246±14	3080±340 ppm.nm
Tel qu'implanté (FF)	-	162±36	285±18	176±27 %at.nm
D	25	146±36	285±18	179±30 %at.nm
E	500	156±36	285±18	172±25 %at.nm
F	500	-	-	156±23 %at.nm
H	500	167±36	285±18	178±33 %at.nm

Tableau 4 - 7 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du parcours projeté R_p et de l'aire des profils de concentration en ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implanté ((fF) et (FF)) et irradiés et mis en présence du gaz radiolysé.

En ce qui concerne les échantillons (fF), la Figure 4 - 16 et les données du Tableau 4 - 7 montrent que, quelle que soit la configuration mise en place, les valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM et du parcours projeté R_p de tous les profils sont identiques aux incertitudes près, avant et après irradiation. Par ailleurs, les aires des profils des échantillons maintenus à 500 °C dans les deux configurations (ref. B, C et G) sont égales à l'incertitude près et inférieures à celle du tel qu'implanté (fF). Dans le cas de l'échantillon irradié à température ambiante (ref. A), le profil est confondu avec celui du tel qu'implanté (fF). Leurs aires sont égales à l'incertitude près.

Pour les échantillons (FF), la Figure 4 - 17 et les données du Tableau 4 - 7 montrent que, quelle que soit la configuration mise en place et quelle que soit la température, les profils de concentration du chlore des échantillons irradiés avec une fluence inférieure ou égale à $6 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ sont confondus avec celui de l'échantillon tel qu'implanté (FF). En revanche, nous observons que le profil de concentration de l'échantillon F est significativement différent du profil de l'échantillon tel qu'implanté (FF). Il est à la fois décalé vers la surface et s'affaisse, ce qui traduit un transport et un relâchement du chlore. Cette expérience se différencie des autres par une fluence, un flux et une dose déposée beaucoup plus élevés. Notamment, la fluence est de un à deux ordres de grandeur supérieure à celle des autres irradiations.

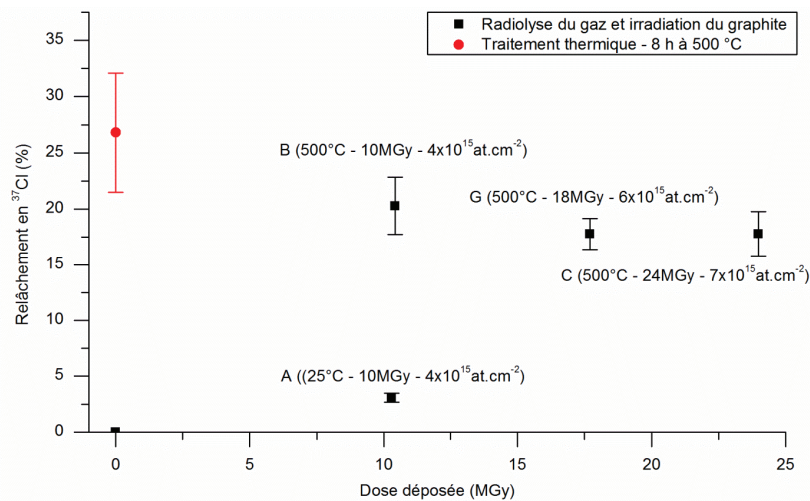
A partir des aires des profils moyens de concentration en ^{37}Cl des échantillons implantés (fF) et des aires des profils de concentration en chlore des échantillons implantés (FF), le pourcentage de relâchement a été calculé. Ces valeurs sont données dans le Tableau 4 - 8.

Réf.	Mode d'irradiation	[³⁷ Cl]	Température (°C)	Relâchement (%)
A		(fF)	25	3,08±0,39
B		(fF)	500	20,3±2,5
C	« (dE/dx) _{élec.} max »	(fF)	500	17,8±2,0
D		(FF)	25	-1,81±0,34
E		(FF)	500	2,08±0,31
F		(FF)	500	11,5±1,7
G	« Pic de Bragg »	(fF)	500	17,8±1,4
H		(FF)	500	-1,25±0,23

Tableau 4 - 8 : Relâchement des échantillons irradiés et mis en présence du gaz radiolysé.

Pour les échantillons (FF), quelle que soit la configuration mise en place et la température de l'échantillon (T°C ambiante (ref. D) ou à 500 °C (ref. E et H)), le pourcentage de relâchement est très faible. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus suite à des traitements thermiques (chapitre 2). Seul le pourcentage de relâchement mesuré sur l'échantillon ayant été irradié à plus forte fluence en présence de gaz radiolysé à 500 °C (ref. F) est élevé, de l'ordre de 11,5 %.

En ce qui concerne les échantillons (fF), la Figure 4 - 18 représente le pourcentage de relâchement calculé pour chacun des échantillons (fF) en fonction de la dose déposée dans le gaz. Nous y avons ajouté, en rouge, la valeur de relâchement avec ses incertitudes associées pour un échantillon implanté (fF) recuit à 500 °C pendant 8 h.

Figure 4 - 18 : Comparaison du relâchement en ³⁷Cl pour des échantillons (fF) non irradiés (traitement thermique 8 h à 500 °C) et irradiés et mis en présence du gaz radiolysé en fonction de la dose déposée.

Les données du Tableau 4 - 8 et la Figure 4 - 18 montrent que le relâchement de chlore de l'échantillon irradié à température ambiante (ref. A) est quasi-nul. Celui des échantillons chauffés à 500 °C au cours de l'expérience (ref. B, C et G) est proche de 20 %, quelle que soit la dose déposée. Si l'on compare ces valeurs à celles obtenues lors de traitements thermiques (Chapitre 2), en rouge, nous constatons que les pourcentages de relâchements sont similaires aux incertitudes près. Nous en concluons

que la radiolyse du gaz couplée à l'irradiation du graphite n'a pas eu d'effet sur le comportement du chlore pour les échantillons implantés (fF).

En conclusion, de manière générale, quelle que soit la configuration mise en place et hormis pour l'expérience F, les pourcentages de relâchement mesurés sur les échantillons implantés (fF) et (FF) sont comparables à ceux mesurés lors de traitements thermiques seuls (chapitre 2) quelle que soit la dose d'irradiation. Rappelons qu'à 500°C, ils étaient respectivement de l'ordre de 25 % pour les échantillons (fF) et 2,4 % pour les échantillons (FF). On en déduit que le relâchement est essentiellement lié aux effets de la température. En ce qui concerne l'expérience F, le flux, la fluence et le temps d'irradiation était supérieurs à ceux des autres expériences, ce qui pourrait avoir une incidence sur le comportement du chlore.

2. Radiolyse du gaz et irradiation du graphite par photons gamma

Afin de comparer les effets d'un faisceau de particules hélium avec ceux causés par des photons gamma sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire, nous avons mis en place, en collaboration avec le CEA Saclay, une expérience d'irradiation sur l'installation d'ISOTRON à Marseille (Bouches-du-Rhône). L'objectif est d'étudier l'influence de la dose déposée par les photons gamma dans le gaz et dans l'échantillon de graphite sur l'évolution de la concentration des espèces gazeuses dans le gaz, sur la spéciation du chlore constitutif dans le graphite, sur la porosité et sur la structure du graphite et sur la mobilité du chlore implanté. L'irradiation ne pouvant être réalisée qu'à température ambiante, les effets de la température n'ont pas pu être étudiés.

a) Protocole expérimental

Le protocole expérimental de cette étude est rappelé sur la Figure 4 - 19.

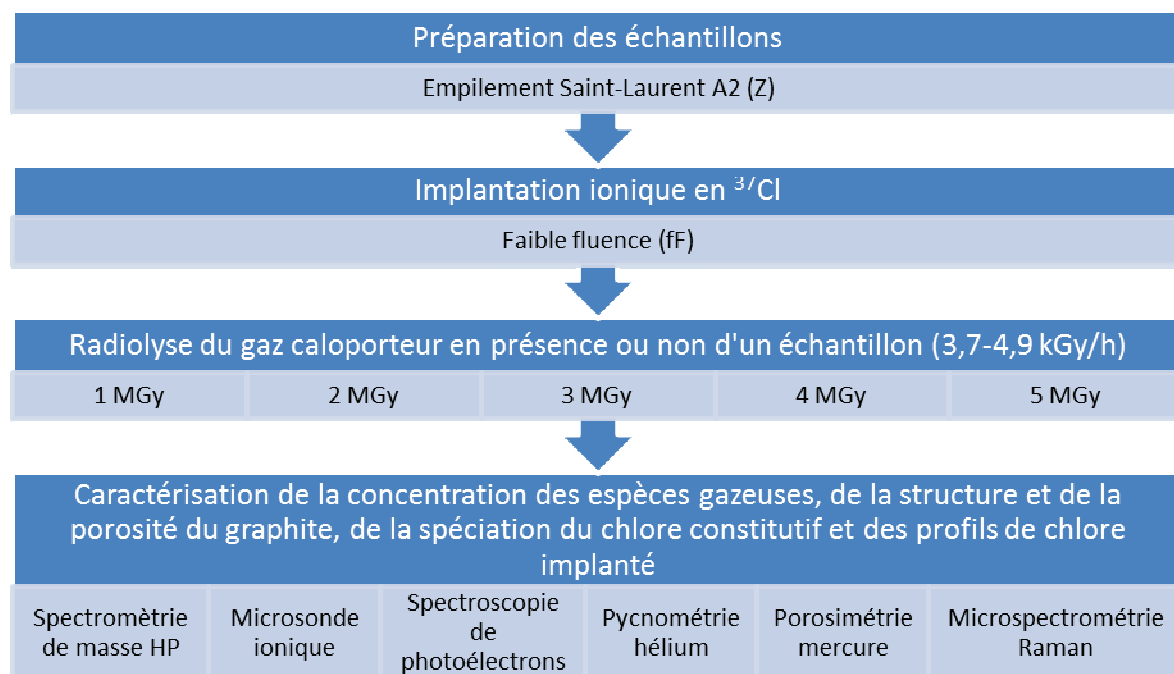


Figure 4 - 19 : Schéma du protocole expérimental pour l'étude des effets de la radiolyse gamma sur le comportement du chlore.

Au cours de cette expérience, trente ampoules de verre ont été placées proche d'une source de cobalt 60. Différentes doses, de 1 à 5 MGy, ont été déposées dans les ampoules. Le débit de dose est compris entre 3,7 kGy/h et 4,9 kGy/h.

Pour chacune des doses déposées, six ampoules différentes ont été placées près de la source gamma. Parmi ces six ampoules :

- Une contient le gaz seul afin d'étudier l'évolution des concentrations des différents composés gazeux présent dans le mélange en fonction de la dose déposée.
- Une contient un échantillon de graphite vierge fin (≈ 2 mm d'épaisseur) issu de l'empilement de Saint-Laurent A2 plus le gaz afin d'étudier l'évolution de la spéciation du chlore constitutif du graphite en fonction de la dose déposée.
- Deux contiennent un échantillon (fF) fin (≈ 2 mm d'épaisseur) de graphite issu de l'empilement de Saint-Laurent A2 plus le gaz afin d'étudier le comportement du chlore implanté et l'évolution de la structure en fonction de la dose déposée. La mise en place de deux ampoules identiques permet de noter si le résultat obtenu est répétable ou non.
- Deux contiennent un échantillon de graphite vierge épais (≈ 2 cm d'épaisseur) plus le gaz afin d'étudier l'évolution de la porosité et de la structure du graphite en fonction de la dose déposée. De même que précédemment, la mise en place de deux ampoules identiques permet de noter si le résultat obtenu est répétable ou non.

Le contenu des ampoules et l'objet de l'étude pour les doses étudiées sont résumés dans le Tableau 4 - 9.

	1MGy	2MGy	3MGy	4MGy	5MGy
Gaz seul	Concentration des espèces gazeuses dans le gaz				
Gaz + éch. vierge fin	Spéciation du chlore constitutif dans le graphite				
Gaz + éch. fin implanté	Structure du graphite + comportement du chlore implanté				
Gaz + éch. fin implanté	Structure du graphite + comportement du chlore implanté				
Gaz + éch. vierge épais	Structure du graphite + porosité du graphite				
Gaz + éch. vierge épais	Structure du graphite + porosité du graphite				

Tableau 4 - 9 : Résumé de l'échantillonnage et des objectifs poursuivis pour l'étude des effets de la radiolyse du gaz et de l'irradiation du graphite par des photons gamma.

Il est à noter que les échantillons de graphites sont eux aussi irradiés par les photons gamma et reçoivent une dose égale à celle reçue par le mélange gazeux (de 1 à 5 MGy).

b) Evolution des concentrations des espèces gazeuses

L'analyse du gaz a été réalisée pour toutes les ampoules en utilisant un spectromètre de masse gaz haute précision à injection directe appartenant au Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique au CEA Saclay. Il s'agit du modèle MAT 271 de thermo Electron Corporation (Annexe 7).

Les résultats obtenus concernant les concentrations en dihydrogène, méthane et monoxyde de carbone sont représentés sur la Figure 4 - 20.

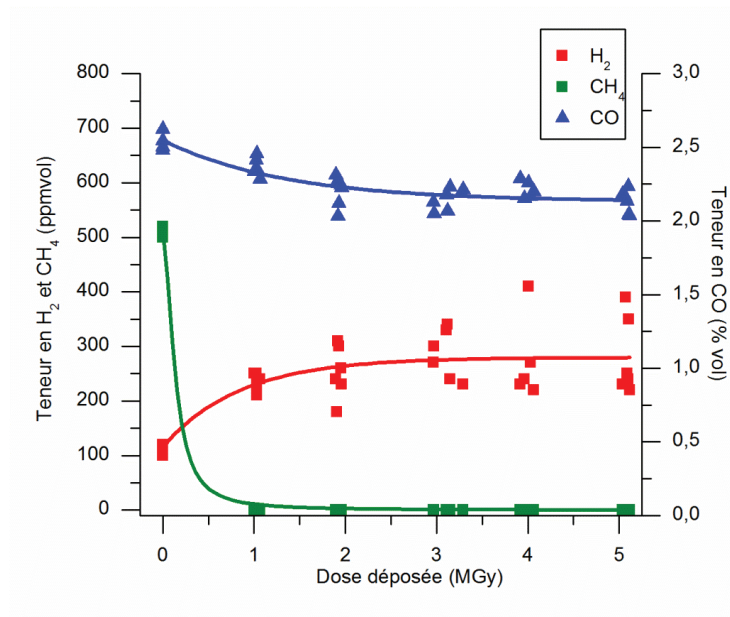


Figure 4 - 20 : Evolution des concentrations en H_2 , CH_4 et CO en fonction de la dose déposée.

Sur cette figure, nous constatons que la concentration en méthane diminue rapidement avec la dose. Celle-ci est nulle dès 1 MGy. Cette consommation du méthane sous radiolyse va de pair avec une production en dihydrogène. La concentration en H_2 se stabilise dès 2 MGy à une concentration moyenne de 280 ppmvol, avec quelques points extrêmes présentant une concentration en hydrogène légèrement supérieure. Ces quelques points correspondent aux ampoules contenant les échantillons de graphite les plus épais. En outre, la concentration en monoxyde de carbone diminue légèrement en début de radiolyse, jusqu'à 2 MGy, et se stabilise à une concentration moyenne de 2,2 %vol.

En ce qui concerne les concentrations en oxygène et en dioxyde de carbone, la Figure 4 - 21 représente leur évolution en fonction de la dose.

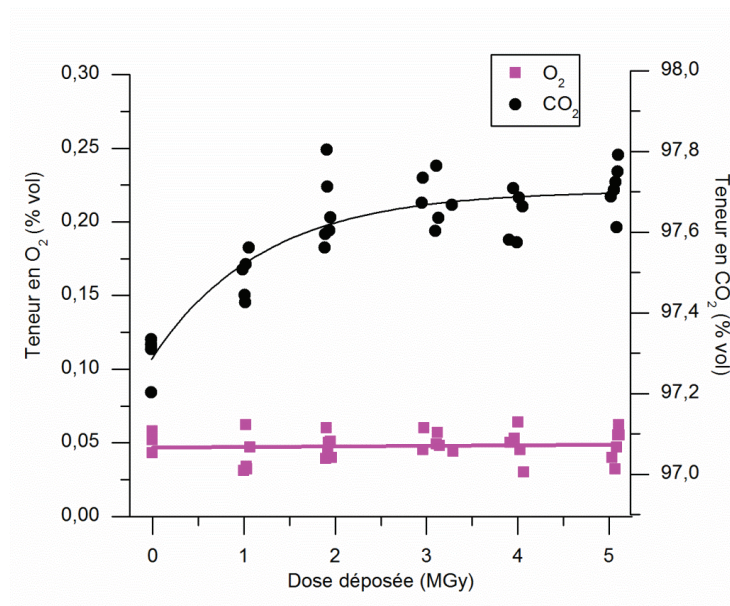


Figure 4 - 21 : Evolution de la concentration en CO_2 et en O_2 en fonction de la dose déposée.

Sur la Figure 4 - 21, nous constatons que la concentration en dioxygène est très stable dans toute la gamme de doses déposées étudiées (jusqu'à 5 MGy), autour des 0,05 %vol. d'origine, alors que la concentration en dioxyde de carbone augmente au début de la radiolyse, jusqu'à 3 MGy, puis se stabilise à une concentration moyenne de 97,7 %vol.

c) Mobilité du chlore

Les échantillons (fF) fins (2 mm d'épaisseur) de graphite ont été analysés par TOF-SIMS. La Figure 4 - 22 présente les profils moyens de concentration en ^{37}Cl , ainsi qu'un profil de référence correspondant à un échantillon tel qu'implanté (fF).

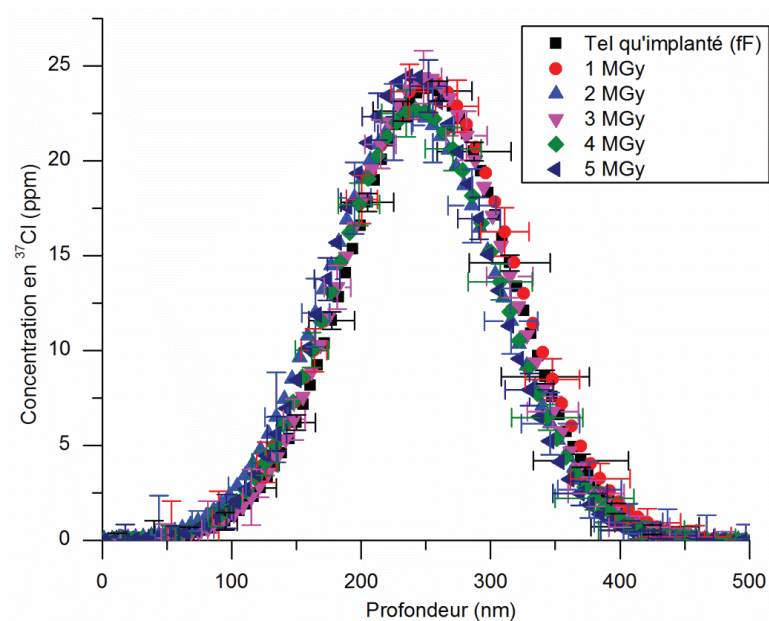


Figure 4 - 22 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (fF) et irradiés par des photons gamma entre 1 et 5 MGy.

Le Tableau 4 - 10 présente les valeurs du parcours projeté R_p , de la largeur à mi-hauteur FWHM et de l'aire pour tous les profils moyens de concentration en ^{37}Cl représentés sur la figure précédente.

Dose déposée (MGy)	FWHM (nm)	Rp (nm)	Aire (ppm.nm)
Tel qu'implanté	125±50	252±25	3750±130
1	132±28	251±14	4020±490
2	132±32	239±16	3740±650
3	123±28	249±14	3770±420
4	127±38	243±19	3610±350
5	121±26	238±13	3720±400

Tableau 4 - 10 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du parcours projeté Rp et de l'aire des profils de concentration en ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implanté et irradiés par des photons gamma entre 1 et 5 MGy.

La Figure 4 - 22 et les données présentées dans le Tableau 4 - 10 montrent que, quelle que soit la dose déposée, tous les profils moyens de concentration en ^{37}Cl des échantillons irradiés par des photons gamma se superposent avec celui d'un échantillon tel qu'implanté (fF). Les valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du parcours projeté Rp et de l'aire sont semblables.

d) Evolution de la spéciation du chlore constitutif du graphite

Les cinq échantillons fins (2 mm d'épaisseur) de graphite vierge, présents dans les ampoules de verre irradiées, ont été analysés par spectroscopie de photoélectrons (XPS) afin de déterminer la spéciation du chlore constitutif. Le seuil de détection de cette technique d'analyse est compris entre 0,1 % et 0,5 % atomique et la précision est de 2 à 5 %. Juste avant l'analyse, les échantillons de graphite ont été cassés en deux afin de pouvoir analyser le cœur de l'échantillon sur une surface de 200 μm de diamètre. Une fois les échantillons cassés et placés sur une plaque, ils ont été introduits dans la machine puis analysés sous vide secondaire. Le carbone dans l'échantillon donne lieu à un pic principal observé à 284,6 eV, représenté sur la Figure 4 - 23, correspondant aux atomes de carbone hybridés sp^2 des cycles aromatiques [Vaudey 2010].

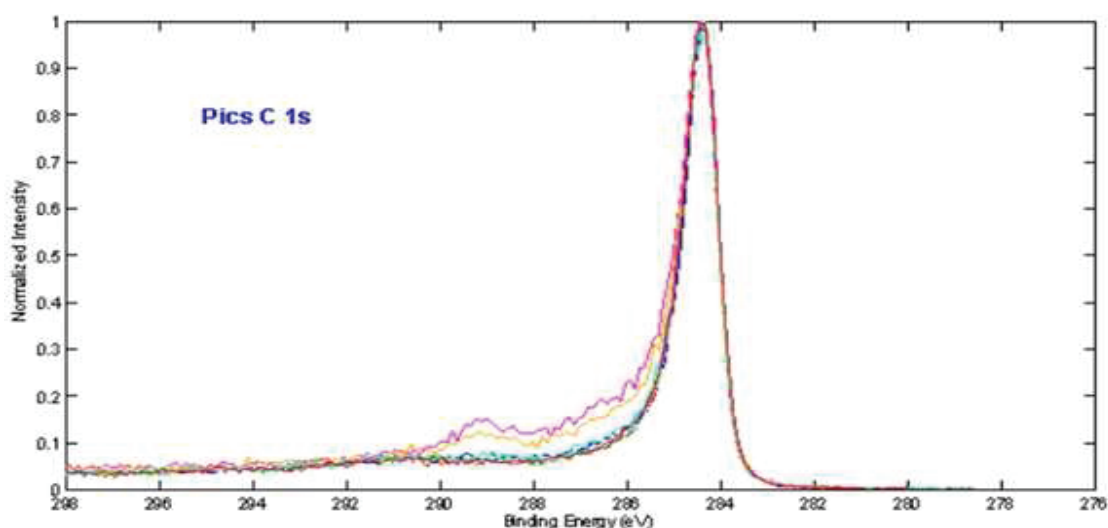


Figure 4 - 23 : Spectres XPS du pic 1s du carbone des échantillons fins (2 mm d'épaisseur) de graphite nucléaire irradié par des gammas.

La dissymétrie du pic, observée sur la Figure 4 - 23, avec un étalement vers les énergies croissantes est due aux électrons de conduction qui neutralisent les trous créés lors de la photoionisation. Cette dissymétrie est représentative du graphite pur [Attekum 1979; Sette 1990; Estrade-Szwarczkopf 2004].

Pour déterminer la spéciation du chlore, une focalisation sur le pic présent à 200 eV est nécessaire. Cette énergie correspond aux pics caractéristiques du chlore [Papirer 1995] :

$\text{Cl}_{\text{organique}}$ $2p_{3/2} = 199,9 \pm 0,2 \text{ eV}$ et $2p_{1/2} = 201,6 \pm 0,2 \text{ eV}$

$\text{Cl}_{\text{oxychlorures}}$ $2p_{3/2} = 202,5 \pm 0,2 \text{ eV}$ et $2p_{1/2} = 204,1 \pm 0,2 \text{ eV}$

$\text{Cl}_{\text{chlorure}}$ $2p_{3/2} = 197,9 \pm 0,2 \text{ eV}$ et $2p_{1/2} = 199,3 \pm 0,2 \text{ eV}$

Deux exemples de spectres obtenus lors des analyses sont représentés sur la Figure 4 - 24.

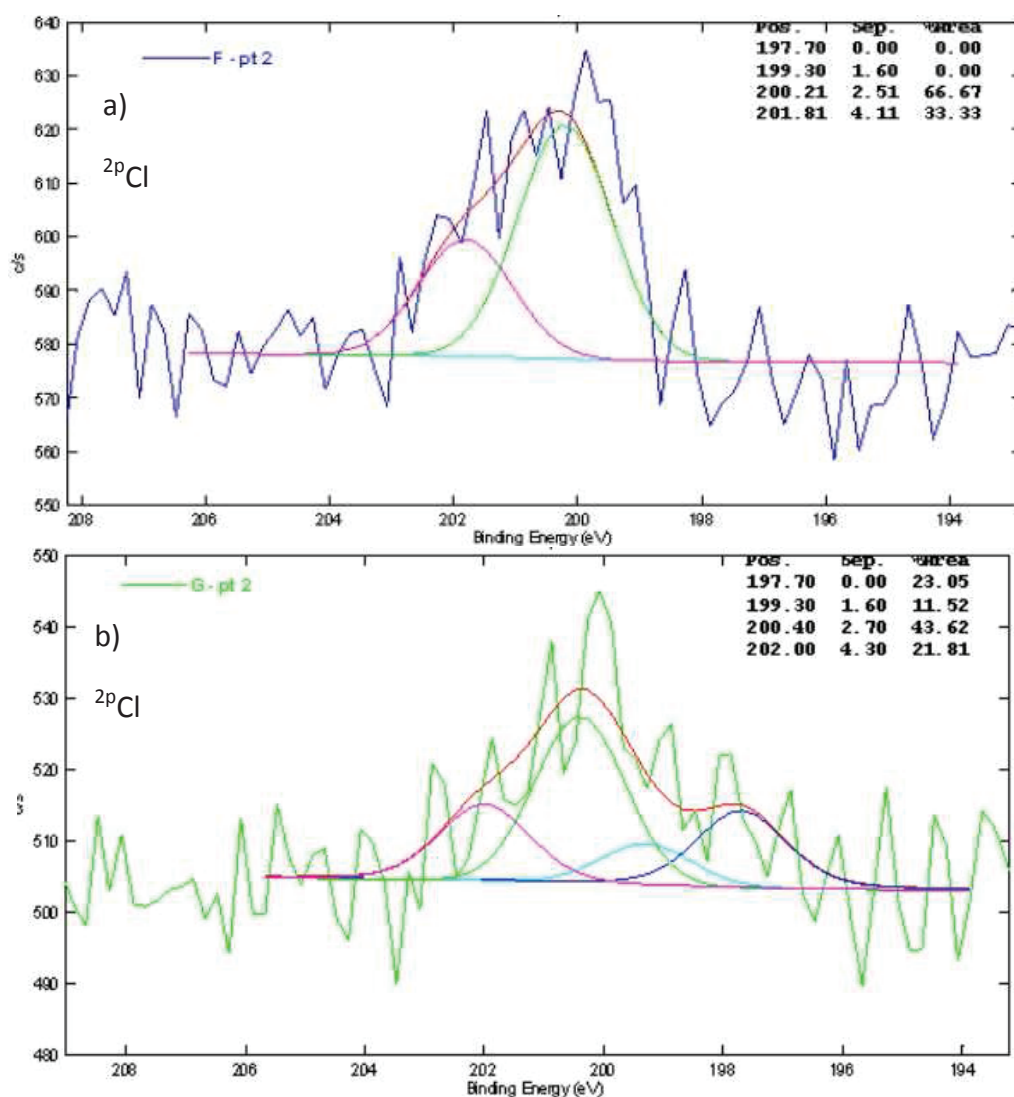


Figure 4 - 24 : Spectres XPS du chlore 2p d'un échantillon de graphite nucléaire irradié par des photons gamma contenant a) uniquement du chlore organique et contenant b) du chlore sous forme organique et chlorure.

Sur cette figure, nous distinguons un signal centré à environ 200 eV qui est caractéristique du chlore 2p. Il est ensuite nécessaire de le déconvoluer afin de connaître les différentes spéciations du chlore dans l'échantillon analysé. Dans le cas de la figure a), deux gaussiennes centrées à 199,9 eV et à 201,6 eV sont obtenues. Il est remarquable que l'aire relative de la seconde gaussienne soit deux fois inférieure à celle de la première gaussienne. Ceci est caractéristique du chlore sous forme organique uniquement. Tandis que sur la figure b), il a été nécessaire de déconvoluer le signal du chlore par quatre gaussiennes, centrées respectivement à 197,9 eV, 199,3 eV, 199,9 eV et à 201,6 eV. Ceci correspond à un chlore présent dans l'échantillon sous deux spéciations différentes : celle du chlore organique et celle du chlore sous forme chlorure.

Au total, cinq échantillons ont été analysés par spectroscopie de photoélectrons à deux reprises chacun. Les proportions respectives des différentes formes chimiques obtenues lors des dix analyses sont regroupées dans le Tableau 4 - 11.

Dose déposée dans le gaz	Chlorure	Cl organique	Cl inorganique
1 MGy	-	100 %	-
	-	100 %	-
2 MGy	-	100 %	-
	20 %	80 %	-
3 MGy	-	100 %	-
	20 %	80 %	-
4 MGy	-	100 %	-
	36 %	64 %	-
5 MGy	-	100 %	-
	-	100 %	-

Tableau 4 - 11 : Proportion des différentes formes chimiques du chlore obtenue par la décomposition des pics Cl 2p des 5 échantillons de graphite nucléaire vierge irradiés par des photons gamma.

Dans ce tableau, nous observons que, dans la majorité des cas, le chlore est organique. Dans certains cas, la présence de chlore sous forme chlorure, dans des proportions comprises entre 20 % et 36 %, est détectée. Il est à noter que nous n'avons pas détecté d'oxychlorures à l'issue des expériences d'irradiation gamma. En conclusion, les analyses effectuées montrent que dans la majorité des cas, le chlore constitutif présent dans les échantillons irradiés par des photons gamma est exclusivement organique.

Nous avons comparé nos résultats à ceux de C-E. Vaudey, obtenus sur des échantillons de graphite nucléaire vierge d'empilement de SLA2 [Vaudey 2010]. Ses valeurs sont regroupées dans le Tableau 4 - 12:

Nature de la contribution		Energie de Liaison (en eV)		Aire relative (en %)	
Chlore organique	2p3/2	200,0±0,2	199,9±0,2	70±9	45±9
	2p1/2		201,6±0,2		23±9
Chlore inorganique (oxychlorure)	2p3/2	202,5±0,2	202,5±0,2	30±9	21±9
	2p1/2		204,1±0,2		11±9

Tableau 4 - 12 : Nature des contributions, énergies de liaison et aires relatives du pic 2p du chlore pour un échantillon de graphite nucléaire vierge de Claire-Emilie Vaudey [Vaudey 2010].

Les résultats de C-E. Vaudey montrent que 70±9% du chlore présent dans les échantillons de graphite nucléaire vierge est sous forme organique, et que les 30±9 % restant sont sous la forme d'oxychlorures. Ces oxychlorures tapissent les parois des pores et proviennent probablement d'impuretés introduites lors de la fabrication du graphite nucléaire. Ces oxychlorures sont thermiquement labiles [Vaudey 2010].

La comparaison de nos résultats avec ceux de C-E. Vaudey montre que la forme inorganique du chlore constitutif (oxychlorure) a été relâchée au cours de l'expérience. Cette forme est donc labile sous irradiation gamma.

e) Evolution de la porosité du graphite

L'évolution de la porosité au cours des expériences a été étudiée par pycnométrie hélium et porosimétrie mercure sur les dix échantillons épais (2 cm d'épaisseur) présents dans les ampoules irradiées. Ces analyses ont été réalisées au centre SPIN – département PRESSIC de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Nous aborderons tout d'abord les résultats obtenus par pycnométrie hélium. Puis nous poursuivrons sur les résultats obtenus par porosimétrie mercure.

Les analyses de pycnométrie hélium ont été réalisées avant et après l'expérience d'irradiation et ont permis de déterminer la masse volumique effective ρ_{eff} de chaque échantillon. En connaissant le volume V de chaque cylindre de graphite (calculé à partir du diamètre et de l'épaisseur), la masse de chaque échantillon M et la masse volumique d'un graphite parfait ($\rho_{\text{graphite}} = 2,27 \text{ g/cm}^3$), il est possible de calculer les pourcentages des différentes porosités (ouverte, fermée, totale). Les relations permettant ce calcul sont données ci-dessous.

$$\text{Porosité totale (\%)} = \frac{(1 - \rho)}{\rho_{\text{graphite}}} \times 100 = \frac{(1 - \frac{M}{V})}{\rho_{\text{graphite}}} \times 100 \quad (4-5)$$

$$\text{Porosité fermée (\%)} = \frac{(1 - \rho_{\text{eff}})}{\rho_{\text{graphite}}} \times 100 \quad (4-6)$$

$$\text{Porosité ouverte (\%)} = \text{Porosité totale (\%)} - \text{Porosité fermée (\%)} \quad (4-7)$$

Le Tableau 4 - 13 et le Tableau 4 - 14 indiquent les valeurs des masses volumiques, masses volumiques effectives, porosités ouvertes, porosités fermées et porosités totales obtenues avant et après irradiation. Ces résultats sont représentés sous forme graphique sur la Figure 4 - 25, indiquant la porosité en fonction de la masse volumique.

Avant irradiation					
	masse volumique	masse volumique effective	porosité ouverte	porosité fermée	porosité totale
Unité	g/cm ³	g/cm ³	%	%	%
Ech. 1	1,69	2,17	21,4	4,1	25,5
Ech. 2	1,68	2,12	19,1	6,6	25,7
Ech. 3	1,70	2,14	19,6	5,5	25,1
Ech. 4	1,69	2,12	18,7	6,7	25,4
Ech. 5	1,69	2,15	20,5	5,1	25,6
Ech. 6	1,69	2,13	19,5	6,2	25,7
Ech. 7	1,67	2,12	19,5	6,7	26,2
Ech. 8	1,69	2,10	18,2	7,2	25,4
Ech. 9	1,70	2,13	18,8	6,0	24,8
Ech. 10	1,64	2,10	20,3	7,2	27,5

Tableau 4 - 13 : Masses volumiques et porosité des échantillons épais (2 cm d'épaisseur) avant irradiation.

Après irradiation					
	masse volumique	masse volumique	porosité ouverte	porosité	porosité
Unité	g/cm^3	effective g/cm^3	%	fermée %	totale %
Ech. 1	1,68	2,16	21,1	4,7	25,8
Ech. 2	1,69	2,12	19,2	6,4	25,6
Ech. 3	1,70	2,15	19,6	5,3	24,9
Ech. 4	1,69	2,12	18,9	6,5	25,4
Ech. 5	1,66	2,16	21,8	4,9	26,7
Ech. 6	1,68	2,13	20,1	5,8	25,9
Ech. 7	1,69	2,12	19,1	6,5	25,6
Ech. 8	1,69	2,11	18,3	7,0	25,3
Ech. 9	1,69	2,14	19,8	5,8	25,6
Ech. 10	1,70	2,11	18,1	7,0	25,1

Tableau 4 - 14 : Masses volumiques et porosité des échantillons épais (2 cm d'épaisseur) après irradiation.

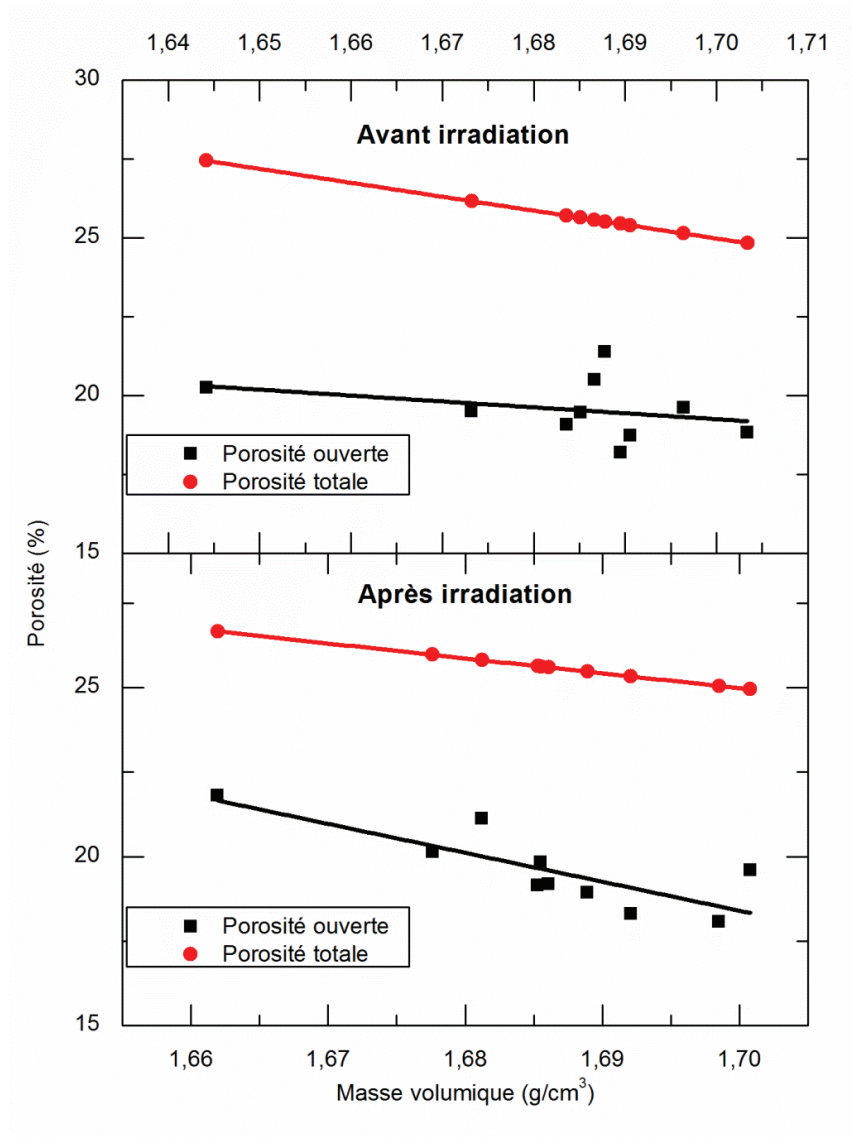


Figure 4 - 25 : Porosité des échantillons épais (2 cm d'épaisseur) avant et après irradiation.

Nous constatons sur ces figures que lorsque la densité augmente, la porosité ouverte diminue alors que la porosité fermée reste constante comprise entre 4 et 7 %. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par J. Comte sur des échantillons de graphite vierge provenant de l'empilement du réacteur G2 [Comte 2010].

Les différences entre les porosités avant et après irradiation ont été calculées et regroupées dans le Tableau 4 - 15.

Différence de porosité avant et après irradiation				
Unité	Dose déposée MGy	Δ porosité ouverte %	Δ porosité fermée %	Δ porosité totale %
Ech. 1	1	-0,012	0,132	0,011
Ech. 2	2	0,006	-0,033	-0,004
Ech. 3	3	-0,001	-0,032	-0,008
Ech. 4	4	0,011	-0,020	0,003
Ech. 5	5	0,064	-0,043	0,043
Ech. 6	1	0,035	-0,057	0,013
Ech. 7	2	-0,018	-0,026	-0,020
Ech. 8	3	0,006	-0,030	-0,004
Ech. 9	4	0,054	-0,037	0,032
Ech. 10	5	-0,108	-0,031	-0,087

Tableau 4 - 15 : Différence de porosité des échantillons épais (2 cm d'épaisseur) avant et après irradiation.

Dans ce tableau, les différences de porosités sont dans la plupart des cas très inférieures à 0,1 %. Il n'y a donc pas eu d'évolution significative des porosités ouverte, fermée et totale au cours de l'irradiation.

Afin de confirmer ces résultats, les échantillons ont été analysés par porosimétrie mercure. Ces analyses ont permis de déterminer la distribution du diamètre des pores dans nos échantillons irradiés. La Figure 4 - 26 représente la superposition des distributions de diamètre des pores.

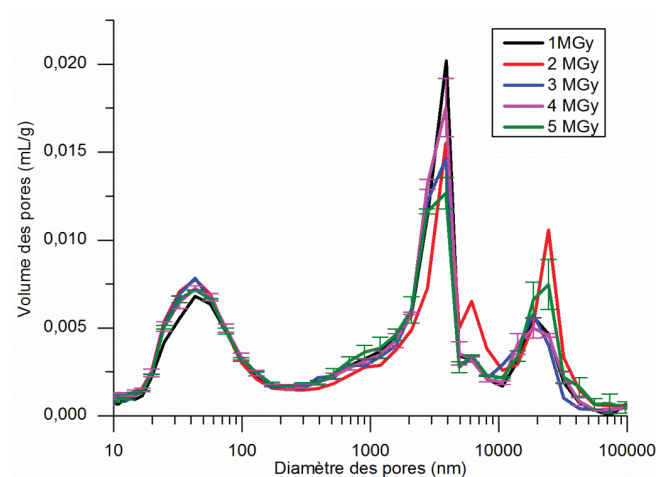


Figure 4 - 26 : Evolution de la distribution du diamètre des pores en relation avec le volume de la porosité (porosimétrie mercure) en fonction de la dose déposée.

Sur cette figure, nous observons qu'il existe trois diamètres de pores de dimensions comprises entre 10 et 100 nm, 2 000 et 3 000 nm, et entre 10 000 et 50 000 nm. Cette distribution, très dispersée, est caractéristique d'un graphite vierge issu de l'empilement de SLA2. Les distributions obtenues sont très proches de celles obtenues par S. Parraud [Parraud 2006]. De plus, les distributions du diamètre des pores de tous les échantillons irradiés se superposent quelle que soit la dose.

Le pourcentage relatif des deux plus grands types de pores a été calculé en fonction du troisième. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 4 - 27.

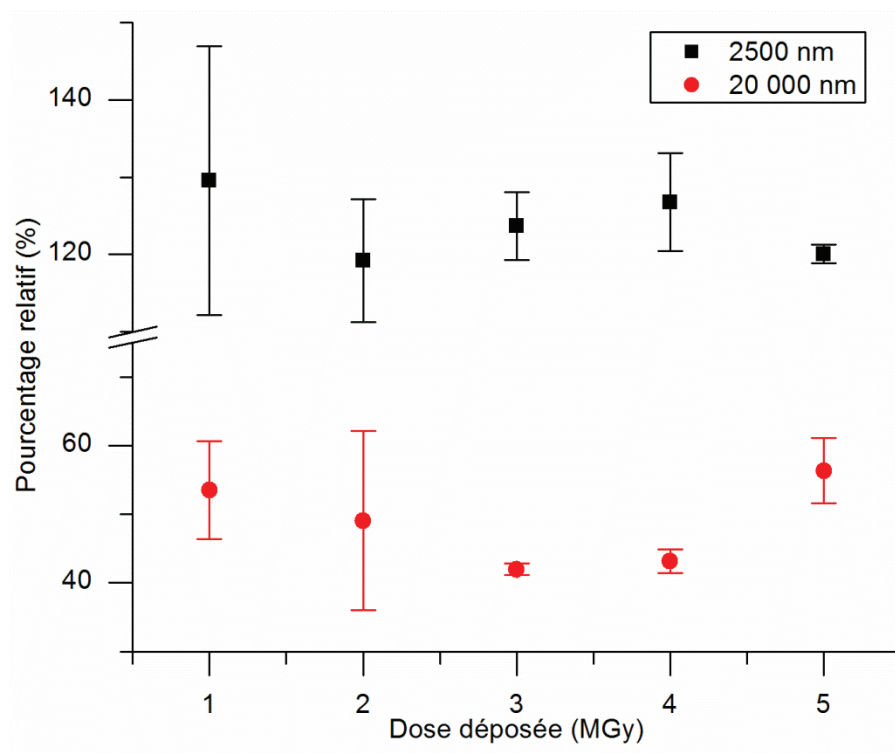


Figure 4 - 27 : Pourcentage relatif des pores de 2 500 nm et 20 000 nm de diamètre en fonction de la dose.

Sur cette figure, nous constatons qu'il n'y a pas d'évolution significative du pourcentage de chaque type de porosité en fonction de la dose déposée dans le gaz.

En conclusion, les mesures de pycnométrie hélium et de porosimétrie mercure menées sur les échantillons de graphite vierge épais (≈ 2 cm d'épaisseur) irradiés par photons gamma montrent que la porosité des échantillons n'a pas évolué au cours des expériences.

f) Evolution de la structure du graphite

Les échantillons fins (2 mm d'épaisseur) de graphite non implantés et implantés en ^{37}Cl à faible fluence (fF) ont été analysés par microspectrométrie Raman. La Figure 4 - 28 représente les spectres Raman obtenus pour les échantillons non implantés et irradiés à des doses comprises entre 1 MGy et 5 MGy et comparés à un spectre de graphite vierge.

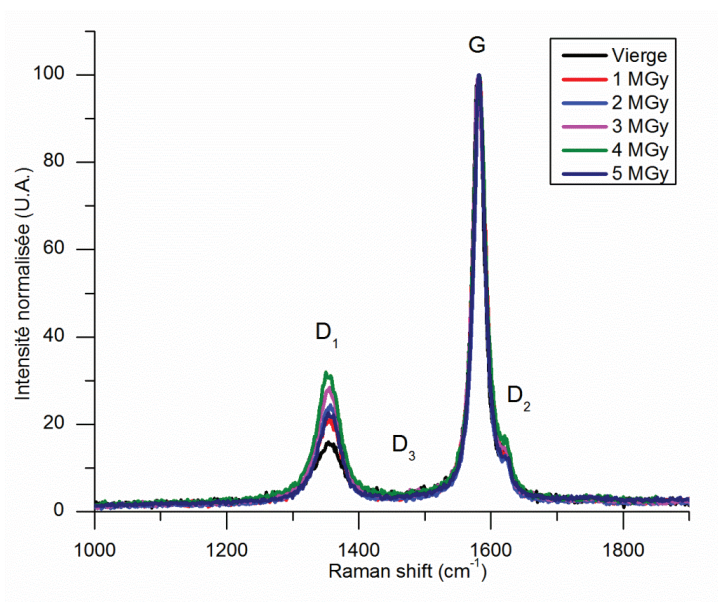


Figure 4 - 28 : Spectre Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) d'échantillons non implantés de graphite issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 et irradiés par des photons gamma avec une dose déposée comprise entre 1 MGy et 5 MGy.

Nous constatons que l'intensité des différentes bandes de défauts D₁ et D₂, augmente sensiblement avec la dose ce qui indique que, dans nos conditions d'irradiation, les échantillons de graphite ont subi une déstructuration.

Afin de confirmer cette observation, nous avons tracé le rapport I_{D1}/I_G ainsi que la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM G) en fonction de la dose déposée (Figure 4 - 29).

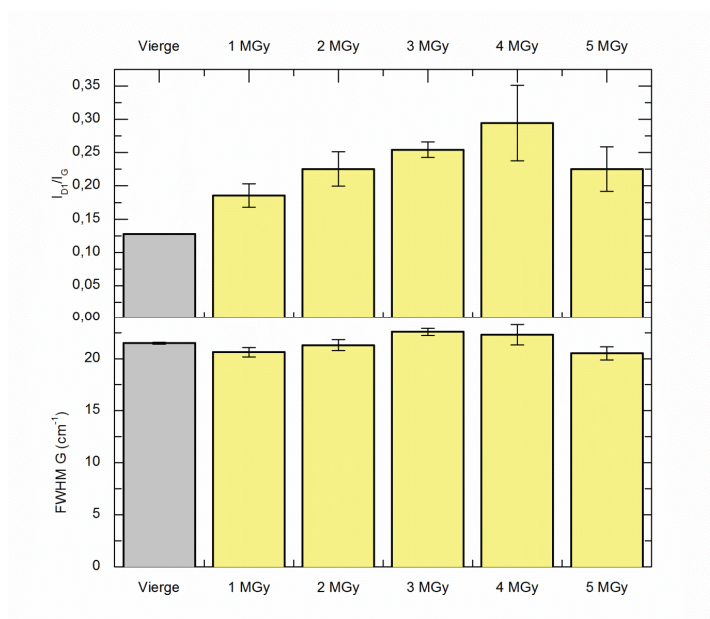


Figure 4 - 29 : Rapport I_{D1}/I_G et largeur à mi-hauteur de la bande G pour des échantillons non implantés issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 irradiés par des photons gamma avec une dose déposée comprise entre 1 MGy et 5 MGy. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes associées.

Sur cette figure, nous observons que le rapport des intensités de la bande D₁ et de la bande G I_{D1}/I_G augmente sensiblement au cours de l'irradiation entre 1 et 4 MGy. Les variations de FWHM G ne sont pas significatives dans la limite des incertitudes. La valeur à 5 MGy de I_{D1}/I_G , bien qu'inférieure aux valeurs obtenues pour certaines des doses précédentes, est supérieure à celle d'un graphite vierge. Ces résultats montrent que les échantillons de graphite nucléaire ont été globalement déstructurés au cours de l'irradiation aux photons gamma à température ambiante.

Ce résultat est à comparer avec ceux décrits dans la littérature. F. Cataldo et al. [Cataldo 2000] expliquent que l'irradiation gamma sous azote, à température ambiante avec une dose totale de 1 MGy à une vitesse de 5,7 kGy/h peut produire un taux significatif de défauts dans le graphite. La formation de domaines hexagonaux de diamant, de carbone vitreux amorphe et de structures en forme d'oignons a été rapportée. D.H. Galvan et al. [Galván 1998]. Ces auteurs ont trouvé que l'irradiation gamma à une dose totale égale à 1 MGy et un débit de dose égale à 8,4 kGy/h augmentait le taux de graphite turbostratique (graphite dont l'empilement des plans graphène est sans ordre préférentiel).

Au contraire, B. Li et al. [Li 2013] ont mis en évidence par des analyses en microspectrométrie Raman que l'irradiation gamma à une dose de 200 kGy à une vitesse de 1,8 kGy/h induisait une restructuration du graphite. Afin d'expliquer cette restructuration, les auteurs s'appuient sur la différence entre les débits de dose et sur un éventuel effet de recuit dû à l'interaction du flux d'électrons Compton avec les défauts. Dans notre cas, en rappelant que le débit de dose est compris entre 3,7 kGy/h et 4,9 kGy/h, nos résultats sont donc davantage en accord avec ceux de F. Cataldo et al. et D.H. Galvan et al.

La Figure 4 - 30 représente les spectres Raman obtenus pour un graphite vierge, un échantillon tel qu'implanté (fF) et les échantillons implantés ayant été irradiés à des doses comprises entre 1 MGy et 5 MGy.

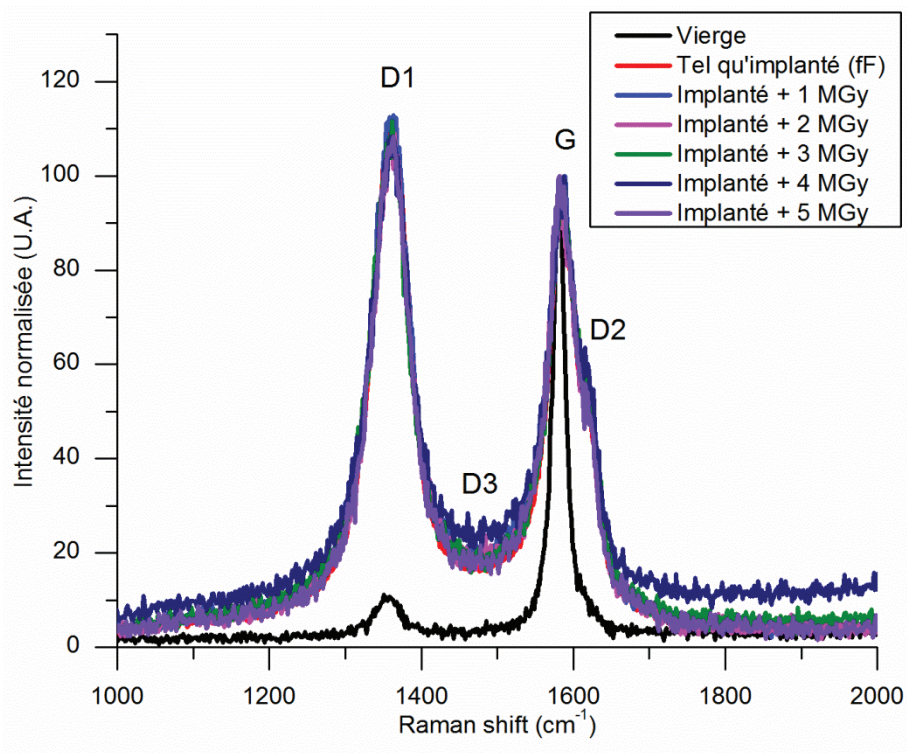


Figure 4 - 30 : Spectre Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) d'échantillons vierge et implantés (fF) de graphite issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 et irradiés par des photons gamma avec une dose déposée comprise entre 1 MGy et 5 MGy.

Nous observons sur cette figure que tous les spectres Raman des échantillons irradiés entre 1 et 5 MGy se superposent à celui de l'échantillon tel qu'implanté (fF). Ceci indique que la structure des échantillons implantés (fF) n'évolue pas au cours de l'irradiation.

La Figure 4 - 31 représente la variation du rapport I_{D1}/I_G et de la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction de la dose déposée dans le gaz.

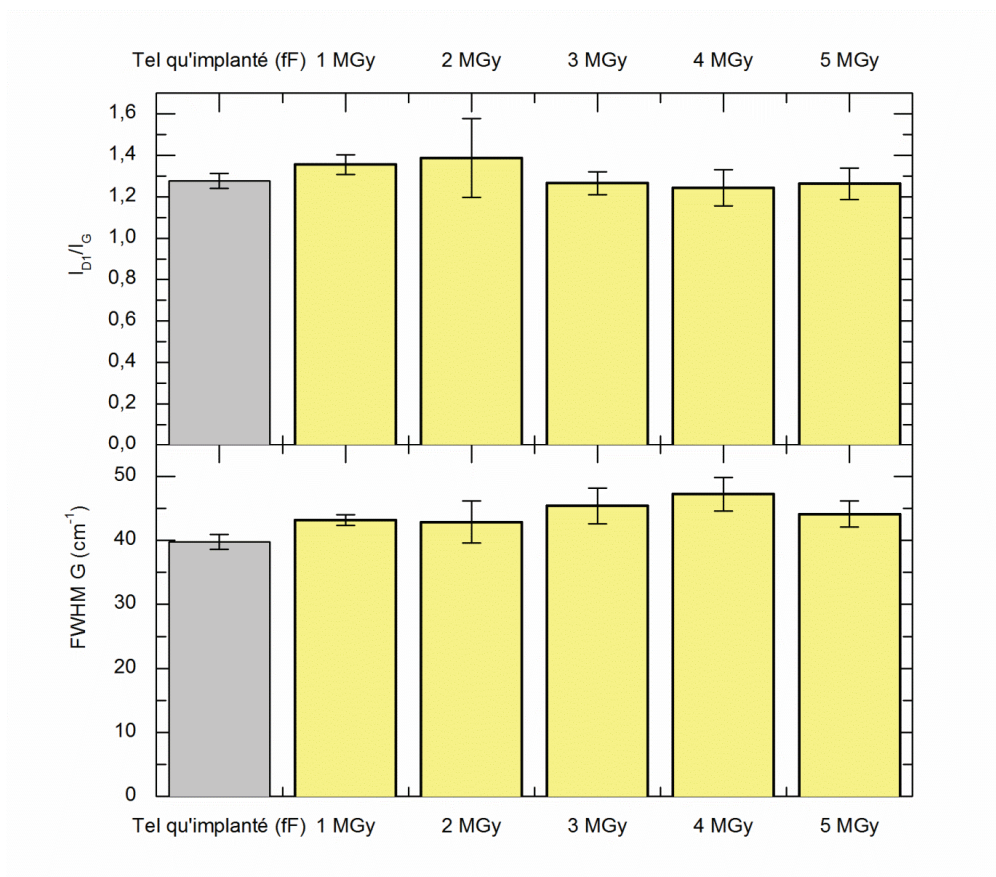


Figure 4 - 31 : Rapport I_{D1}/I_G et largeur à mi-hauteur de la bande G pour des échantillons implantés (fF) issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 irradiés par des photons gamma avec une dose déposée comprise entre 1 MGy et 5 MGy. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes associées.

Sur cette figure, le rapport I_{D1}/I_G reste quasi-constant quelle que soit la dose. Il en va de même pour la largeur à mi-hauteur de la bande G. Cette étude montre qu'aucune variation significative de la structure des échantillons implantés n'est observée à la suite de l'irradiation gamma sur les échantillons (fF). En conséquence, il semble que les photons gamma ne déstructurent pas davantage un graphite déjà partiellement déstructuré.

g) Conclusion

Au cours de cette étude nous avons irradié simultanément à température ambiante le gaz et des échantillons de graphite nucléaire par des photons gamma entre 1 MGy et 5 MGy. Seule l'influence de la dose a été étudiée.

En ce qui concerne l'évolution des concentrations des espèces gazeuses dans le mélange en fonction de la dose, les résultats obtenus sous rayonnement gamma sont légèrement différents de ceux obtenus après irradiation avec un faisceau d'ions hélium. En effet, la consommation du méthane, la diminution de la concentration du monoxyde de carbone et la production de dihydrogène sont toujours observables. La concentration en dihydrogène quant à elle se stabilise à une valeur inférieure à la concentration maximale théorique, ainsi qu'aux concentrations atteintes sous radiolyse hélium. Etant donné que plusieurs mois se sont écoulés entre le début de l'irradiation et l'analyse des gaz, on peut supposer que les plus petites molécules gazeuses, tel que le dihydrogène, ont diffusé à travers les ampoules entraînant la diminution de leur concentration. Cette hypothèse permet d'expliquer le fait que la concentration en hydrogène soit particulièrement basse. Par ailleurs, la concentration en oxygène reste stable en fonction de la dose déposée et la concentration en dioxyde de carbone augmente légèrement.

En ce qui concerne l'étude de la porosité et de la structure des échantillons de graphite, les analyses de pycnométrie hélium et de porosimétrie mercure n'ont pas montré d'évolution des différentes porosités (ouverte, fermée, totale) des échantillons. Le phénomène de corrosion radiolytique n'a donc pas pu être mis en évidence lors de cette expérience. Pour ce qui est de la structure étudiée par microspectrométrie Raman, une faible déstructuration des échantillons vierges a été révélée, alors que les échantillons implantés ne se sont pas déstructurés davantage. Ces données suggèrent que l'évolution de la structure du graphite sous irradiation gamma à température ambiante est relativement faible ce qui est en accord avec la littérature [Galván 1998; Cataldo 2000; Xu 2009; Li 2013].

De plus, les études de spéciation du chlore montrent qu'après irradiation gamma à température ambiante, la spéciation du chlore constitutif dans le graphite nucléaire est très majoritairement organique. Aucune présence d'oxychlorure n'a pu être mise en évidence alors que cette forme avait été détectée sur les échantillons vierges [Vaudey 2010]. Ceci permet de conclure que le chlore inorganique a été relâché au cours de l'irradiation gamma. Ces conclusions sont en accord avec les données de la littérature [Wickam 2012]. En effet, la forme oxychlorure est une forme labile en raison d'une énergie de liaison entre l'atome d'oxygène et l'atome de chlore relativement faible.

Enfin, nous avons constaté que les profils de chlore implanté avant et après irradiation gamma à température ambiante se superposaient parfaitement. Dans ce cas, il ne semble pas y avoir de relâchement du chlore implanté. Ce résultat peut s'expliquer par l'absence de modification de la structure ou de la porosité des échantillons au cours des expériences.

III. Discussion

1. Evolution de la concentration en méthane au cours de la radiolyse

La Figure 4 - 32 représente l'évolution de la concentration du méthane dans le gaz en fonction du type de radiolyse et de la dose déposée.

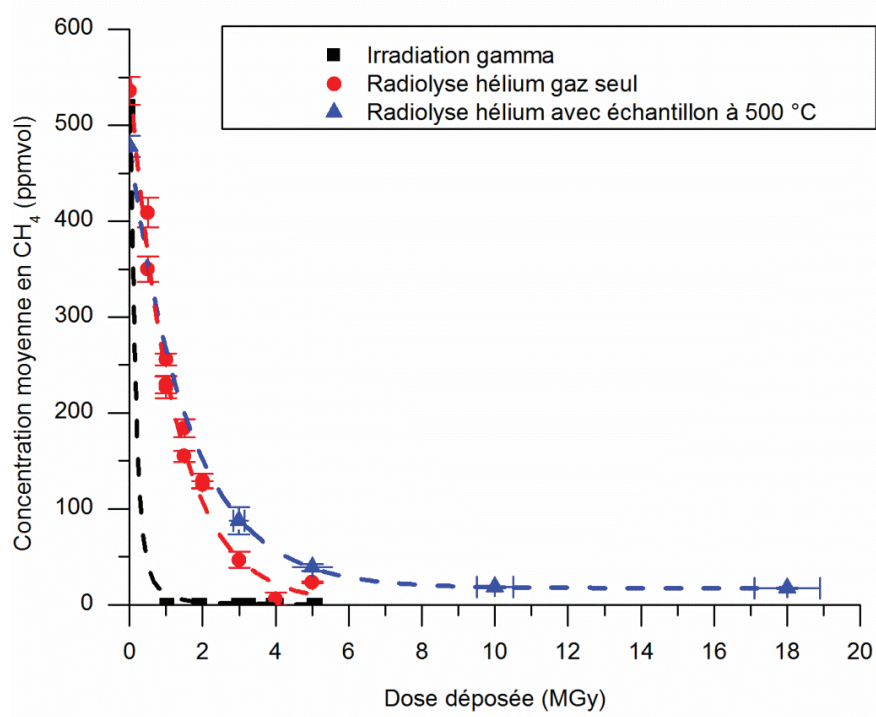
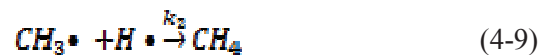


Figure 4 - 32 : Evolution de la concentration du méthane en fonction du type de radiolyse et de la dose déposée. Les courbes en pointillés permettent de guider l'œil.

Cette figure montre que, quel que soit le type de rayonnement ionisant utilisé au cours des expériences, le méthane est dans tous les cas consommé au cours de la radiolyse du gaz. Pour chacune des expériences, une concentration nulle est quasiment atteinte avant 5 MGy déposés dans le gaz. Dans le cas de l'irradiation gamma, on note que tout le méthane a été consommé dès le premier MGy déposé dans le gaz. Il y a donc une différence de rendement radiolytique de consommation du méthane entre l'irradiation gamma et l'irradiation hélium. Ceci pourrait s'expliquer par la différence de Transfert d'Energie Linéique (TEL) entre les particules hélium et les photons gamma. En effet, aux énergies considérées, les particules hélium possèdent un très fort TEL (de l'ordre de 100 keV/μm), supérieur à celui des photons gamma (de l'ordre de 0,1 keV/μm) [Ferradini 1999] ce qui entraîne la production d'un grand nombre de radicaux sur leur passage. La densité de ces radicaux favorise leur recombinaison et donc la reformation d'une molécule de méthane. Ce dernier mécanisme est décrit par les réactions ci-dessous.



La réaction (4-8) correspond à la radiolyse du méthane et la production de deux radicaux libres $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{H}\cdot$. Elle est caractérisée par une constante k_1 . Les radicaux ainsi formés sont susceptibles de s'associer et de reformer une molécule de méthane selon la réaction (4-9) caractérisée par une constante k_2 . Le fait que le méthane est globalement consommé au cours de la radiolyse du gaz implique que k_1 est supérieur à k_2 . Lorsque la densité de radicaux libres augmente (augmentation du TEL), la recombinaison de $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{H}\cdot$ est facilitée. L'écart entre k_1 et k_2 diminue, ce qui explique que dans le cas de la radiolyse

avec des ions hélium la concentration en méthane diminue plus lentement comparativement à la radiolyse gamma.

2. Evolution de la concentration en dihydrogène au cours de la radiolyse

La Figure 4 - 33 représente l'évolution de la concentration de dihydrogène dans le gaz au cours des différentes expériences de radiolyse.

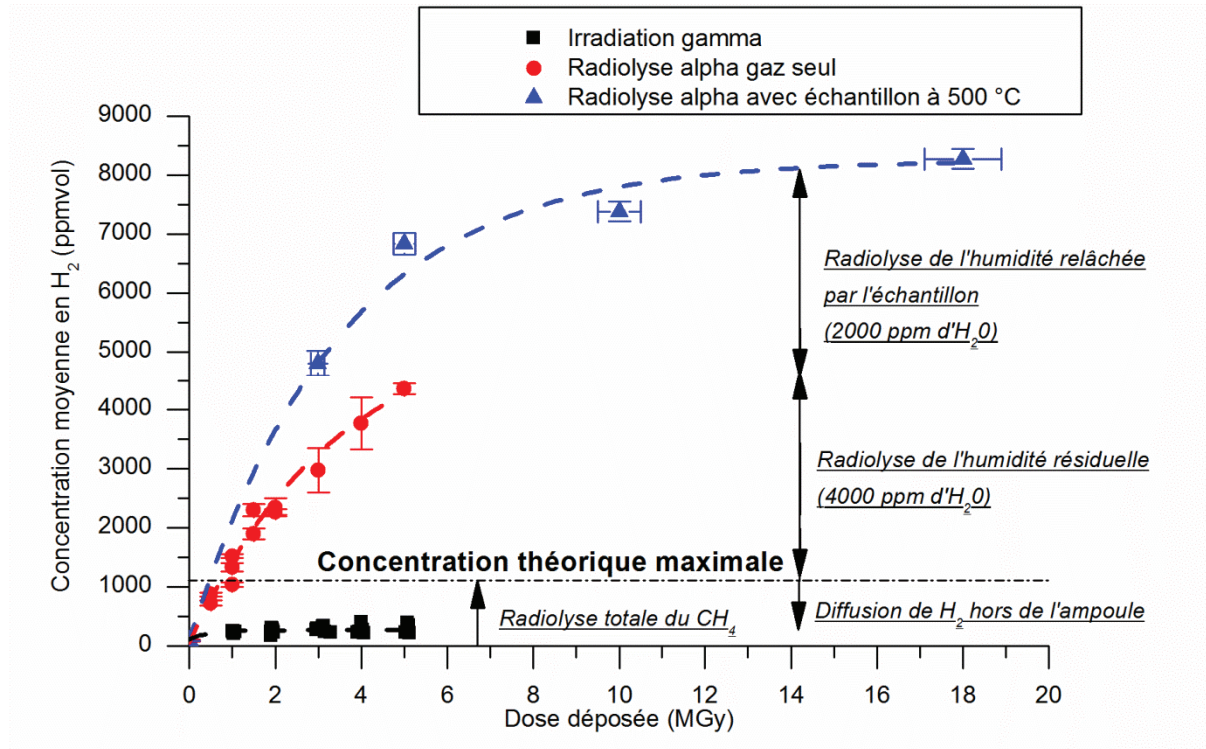
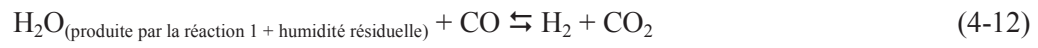


Figure 4 - 33 : Evolution de la concentration du dihydrogène en fonction du type de radiolyse et de la dose déposée. Les courbes en pointillés permettent de guider l'œil.

Cette figure montre que, quel que soit le type de rayonnement ionisant utilisé au cours des expériences, le dihydrogène est produit dès les faibles doses lors de la radiolyse du gaz. Sa production provient normalement de la radiolyse du méthane. Ainsi la concentration théorique maximale de dihydrogène dans le gaz est égale à 1100 ppmvol. Nous observons que, dans le cas de la radiolyse gamma, la concentration en dihydrogène atteinte est inférieure au seuil théorique. Rappelons que cette expérience a duré plus de trois mois ce qui signifie que le dihydrogène produit a pu migrer à travers les ampoules de verre entraînant une diminution de la concentration finale. Dans le cas des expériences de radiolyse par un faisceau de particules hélium en présence ou non d'un échantillon de graphite nucléaire, la concentration en dihydrogène atteinte est bien supérieure au seuil théorique. Il y a donc une autre source de production de dihydrogène. Nous avons fait l'hypothèse, au cours de la thèse, que cet excès d'hydrogène pourrait provenir de la radiolyse de l'eau liée à l'humidité résiduelle présente dans la cellule d'irradiation (≈ 4000 ppmvol) et également relâchée par l'échantillon de graphite au cours du chauffage (≈ 2000 ppmvol). Cette hypothèse est confirmée par le fait que la concentration en dihydrogène atteinte lors de la radiolyse du gaz par un faisceau d'hélium en présence d'un échantillon chauffé à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ est supérieure à celle atteinte sans échantillon. Les équations mises en jeu sont rappelées ci-dessous.





Selon ces réactions, la consommation des molécules d'eau provenant de la radiolyse du méthane (relation 4-11) et de celles provenant de l'humidité résiduelle doit conduire à la consommation du monoxyde de carbone et la production de dioxyde de carbone. La consommation de monoxyde de carbone a été observée au cours de chaque expérience de radiolyse mise en place quel que soit le type de rayonnement ionisant utilisé. La production de dioxyde de carbone a été observée lors de la radiolyse du gaz par des photons gamma. En conclusion, ces résultats tendent à valider notre hypothèse.

3. Evolution de la concentration en monoxyde de carbone au cours de la radiolyse

La Figure 4 - 34 représente l'évolution de la concentration de monoxyde de carbone dans le gaz au cours des différentes expériences de radiolyse.

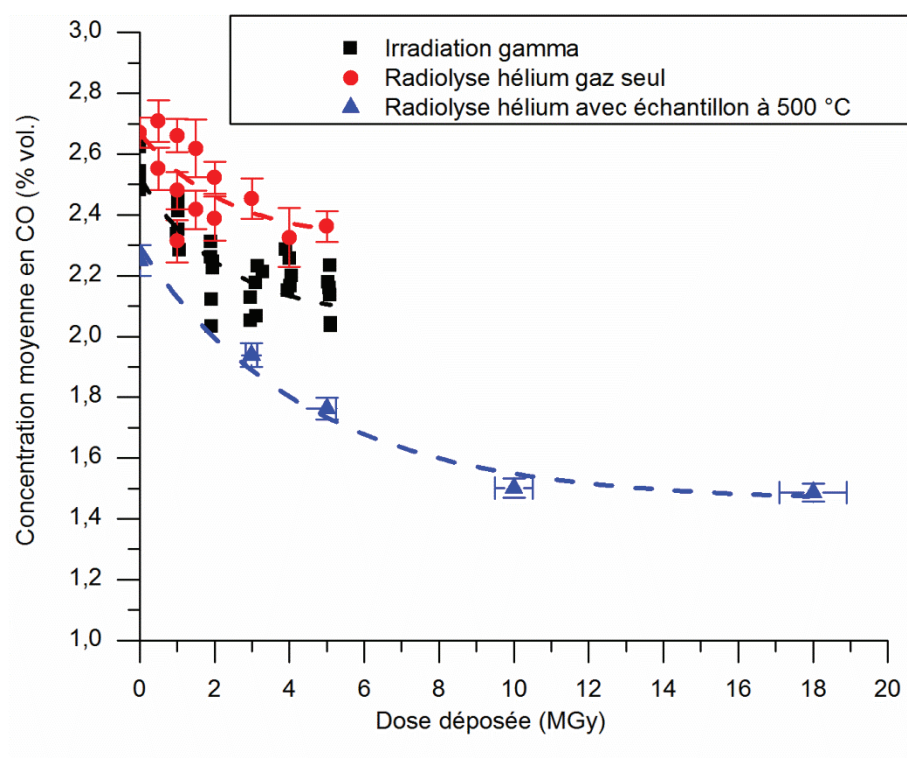


Figure 4 - 34 : Evolution de la concentration du monoxyde de carbone en fonction du type de radiolyse et de la dose déposée.

Nous constatons, sur cette figure que, quel que soit le type de rayonnement ionisant utilisé au cours des expériences, le monoxyde de carbone est consommé dès le début de la radiolyse du gaz et se stabilise ensuite. La concentration à laquelle le monoxyde de carbone se stabilise semble dépendre uniquement de la teneur initiale et non d'éventuelles différences de mécanismes de radiolyse.

La diminution de la concentration en monoxyde de carbone est contraire à ce qui est prédit dans la littérature [Faraggi 1958; Dyer 1977; Wickham 1977; Campion 1980; Faircloth 1980; Gauthron 1986]. En effet, les réactions de corrosion radiolytique et de radiolyse préférentielle du méthane devraient générer une production de monoxyde de carbone. Nous pouvons faire, comme précédemment, l'hypothèse que le monoxyde de carbone est consommé par la radiolyse de l'eau liée à la présence d'humidité résiduelle.

IV. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons cherché à évaluer les effets couplés et découplés de la radiolyse du gaz et de l'irradiation du graphite sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire. Pour cela, nous avons mis en contact des échantillons implantés en chlore avec un mélange gazeux représentatif du caloporteur des centrales nucléaires de type UNGG. Sous irradiation (faisceaux d'hélium ou photons gamma), les différentes espèces gazeuses sont radiolysées ce qui entraîne une évolution de leur concentration. De manière générale, le méthane est totalement consommé ce qui conduit à la production d'hydrogène. Le monoxyde de carbone est, quant à lui, partiellement consommé.

En théorie, certains des radicaux produits lors de la radiolyse du caloporteur sont susceptibles de corroder la surface du graphite. Bien que les doses déposées dans le gaz aient été importantes (entre 1 et 20 MGy), la corrosion n'a pas pu être mise en évidence, ni par le suivi de l'évolution des concentrations des espèces gazeuses ni par celui de la porosité des échantillons ni par le suivi des modifications des profils de chlore implanté. En effet, les taux de relâchement de chlore observés sont du même ordre que ceux mesurés sous l'effet de la température seule.

Si l'on considère la puissance déposée par un faisceau d'hélium d'une énergie de 4 MeV et d'une intensité de 45 nA dans le mélange gazeux à une pression de 1,5 bar et à une température de 25 °C, on calcule qu'elle est égale à 0,23 W.g⁻¹ [Vaudey 2010]. Cette valeur, comparable à la puissance déposée lors de nos expériences avec des faisceaux d'ions hélium est supérieure de quatre ordres de grandeur à celle déposée dans le caloporteur du réacteur BU1 [Brisbois 1967]. Nous simulons ainsi à l'échelle du laboratoire (quelques heures d'irradiation) des phénomènes qui ont lieu en plusieurs années en réacteur. Les fluences d'irradiation hélium lors de nos expériences atteignent généralement 5×10^{15} at.cm⁻² ce qui correspond à une fluence neutronique de l'ordre de 10^{19} n.cm⁻², si l'on s'appuie sur les résultats de K. Niwase qui se basent sur les niveaux de déstructuration induits respectivement par des ions hélium et des neutrons [Niwase 1990]. Cette valeur est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la fluence reçue par le graphite au cours de plusieurs années de fonctionnement des réacteurs UNGG ($3,4 \times 10^{21}$ n.cm⁻² après 11,3 années de fonctionnement pleine puissance du réacteur SLA2 [Bonal 2006]). Or nous avons vu que l'irradiation hélium à 5×10^{15} at.cm⁻² n'induit pas d'augmentation significative du taux de relâchement de chlore hormis lors d'une expérience effectuée à plus fort flux ($2,6 \times 10^{12}$ at.cm⁻².s⁻¹) et plus forte fluence ($1,3 \times 10^{17}$ at.cm⁻²) pour laquelle nous avons observé une nette augmentation du relâchement du chlore. Il serait par conséquent intéressant, à l'avenir, d'effectuer d'autres expériences d'irradiation par faisceaux d'ions en augmentant le flux et la fluence.

Chapitre 5 : Etude des dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés

Dans les centrales UNGG, la corrosion radiolytique du modérateur graphite était limitée par l'ajout de méthane et de monoxyde de carbone dans le caloporteur (chapitre 1.III.2). Bien que ce mélange $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{CO}$ ne soit pas thermiquement réactif dans la gamme de températures rencontrée en réacteur, sa radiolyse par les rayonnements gamma conduit à la formation de dépôts carbonés sur des surfaces métalliques et sur le graphite [Wright 1980]. Ces dépôts ont deux origines différentes. D'une part, la radiolyse du dioxyde de carbone et du méthane génère des dépôts carboxyhydrogénés présents majoritairement dans les parties chaudes du modérateur [Lejeune 1974-1975; Baird 1980; Campion 1980]. D'autre part, la radiolyse du monoxyde de carbone produit un dépôt carboxydé $(\text{C}_3\text{O}_2)_n$ apparaissant majoritairement dans les parties froides du modérateur [Lejeune 1974-1975; Baird 1980; Campion 1980]. Ces dépôts ont été observés dans les réacteurs de la filière graphite-gaz : en Grande Bretagne dans les Advanced Gas Reactor, en Espagne dans le réacteur Vandellos, mais également en France [EPRI 2006]. Les principaux inconvénients liés à la formation de dépôts carbonés sont la réduction du transfert thermique [Allen 1997; Allen 1998] et l'augmentation des captures neutroniques [Blanchard 1969; Blanchard 1971]. Par ailleurs, parce que les dépôts sont susceptibles de piéger des radionucléides (expl : ^{14}C [Faucitano 1977] et ^{36}Cl [Yvars 1973]), il est nécessaire de prendre en compte leur présence lors du démantèlement.

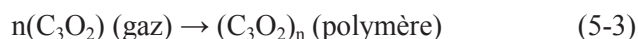
Afin d'étudier le rôle des dépôts carbonés sur la rétention des radionucléides, nous avons élaboré des analogues de ces dépôts. Dans un premier temps, nous décrirons la synthèse et les résultats des différentes analyses réalisées sur les dépôts carboxydés obtenus au cours de notre étude. Puis, nous présenterons d'une manière similaire la synthèse et les analyses réalisées sur les dépôts carboxyhydrogénés. Enfin, nous vérifierons la solubilité de ces dépôts mis au contact d'une eau déminéralisée et discuterons de l'impact sur le comportement des radionucléides d'intérêts pour le démantèlement et pour le stockage, notamment le chlore.

I. Synthèse et caractérisation des dépôts carboxydés

La radiolyse de monoxyde de carbone entraîne la formation de suboxyde de carbone de formule C_3O_2 . Dans la gamme de température d'un réacteur UNGG, C_3O_2 polymérise et forme un solide de couleur brun-orangé contenant des particules de carbone pulvérulent [Schmidt 1964; Campion 1980; Faircloth 1980; Norfolk 1980; Wood 1980; Wright 1980; Dyer 1982].

Des mesures ont été réalisées sur ce type de solide qui ont permis d'en extraire sa structure ainsi que ses propriétés physico-chimiques [Rudolph 1960; Blake 1963; Smith 1963; Blake 1964; Ballauff 2004].

Les réactions conduisant à la formation du suboxyde de carbone C_3O_2 sont les suivantes :





Ce composé polymérise ensuite de préférence au contact d'un solide (en réacteur : surfaces métalliques et graphite) plutôt qu'en phase gazeuse. Le polymère est un solide hygroscopique dont la structure est donnée Figure 5 - 1 :

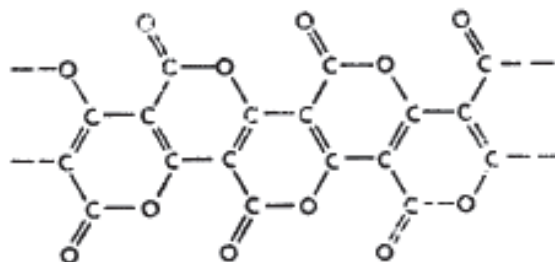


Figure 5 - 1 : Structure du polymère de suboxyde de carbone [Smith 1963].

Le spectre infrarouge du suboxyde de carbone polymérisé a été obtenu par A.R. Blake en 1963 sur un solide formé par déshydratation de l'acide malonique [Blake 1963]. Ce spectre est représenté Figure 5 - 2. De plus, sa stabilité en température a également été étudiée, conduisant aux observations suivantes : le polymère se décompose progressivement à partir de 300 °C et devient finalement du carbone pur à 450 °C [Blake 1964].

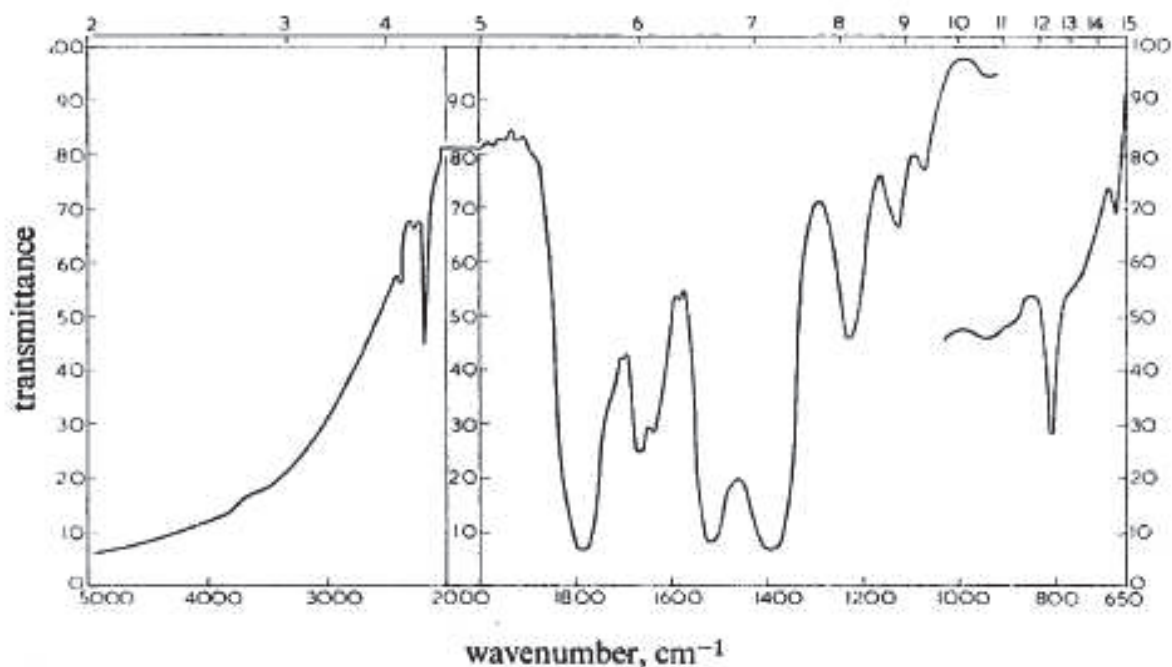


Figure 5 - 2 : Spectre infrarouge du polymère de suboxyde de carbone pur [Blake 1963].

1. Synthèse des dépôts carboxydés

La synthèse de suboxyde de carbone polymérisé $(C_3O_2)_n$ a été réalisée à plusieurs reprises au cours de la thèse en radiolysant du monoxyde de carbone pur (qualité 4.7) dans une cellule d'irradiation dédiée. Il s'agit d'une cellule similaire à celle mise au point par C. Pichon [Pichon 2006]. Elle est formée d'un cylindre creux en acier inoxydable de 25 mm de diamètre interne et de 105 mm de longueur totale. Une extrémité de la cellule est alésée à 33 mm pour permettre le passage de la fixation de la fenêtre de Havar. Le volume de la cellule est de 52 cm^3 . Elle comporte trois piquages permettant la mesure en continue de la pression par un capteur piézoélectrique, le prévidage, l'introduction du gaz et le raccordement à un système d'analyse des gaz. Cette cellule est représentée Figure 5 - 3.

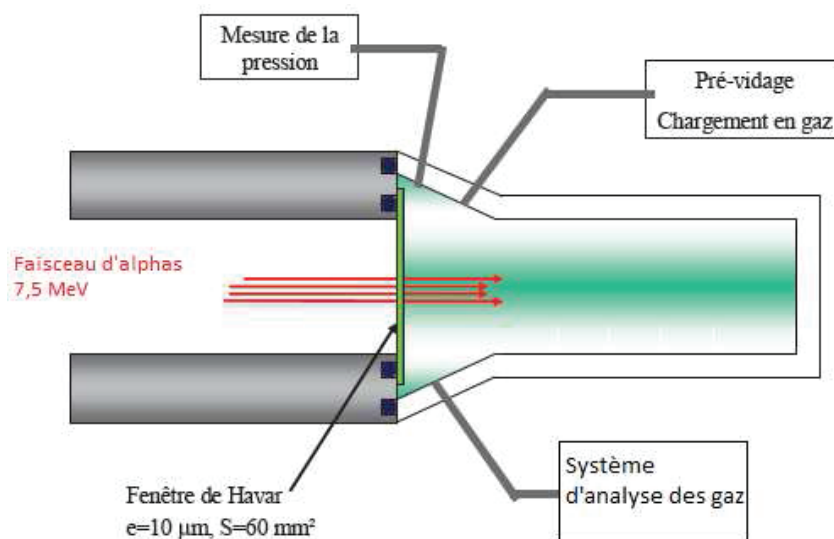


Figure 5 - 3 : Schéma de la cellule d'irradiation dédiée à la synthèse de dépôts carbonés [Pichon 2006].

Une simulation sur MCNPX a permis de déterminer les paramètres de l'expérience. Les conditions de radiolyse retenues sont un faisceau d'ions He^{2+} de 7,5 MeV et une pression initiale dans la cellule légèrement supérieure à 2 bars. La représentation du parcours des particules des ions hélium dans du monoxyde de carbone pur à cette pression est donnée Figure 5 - 4.

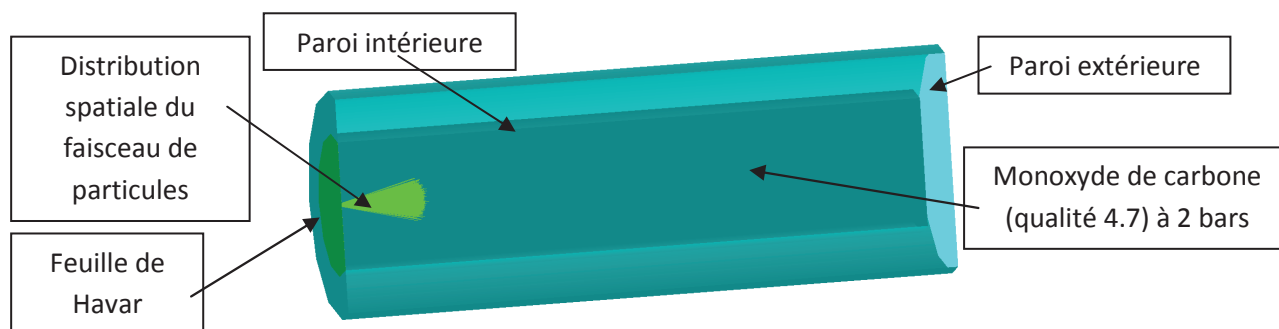


Figure 5 - 4 : Coupe transversale de la cellule d'irradiation dédiée aux dépôts carbonés et représentation du parcours des particules hélium pour une pression de 2 bars, obtenue à l'aide du logiciel Moritz.

Le calcul du dépôt d'énergie dans le gaz et dans la feuille de Havar par MCNPX permet d'extraire la fraction d'énergie par particule participant à la radiolyse du monoxyde de carbone. Cette fraction est égale à 52,8 %.

Au terme des différentes expériences de synthèse, au cours desquelles la dose déposée dans le gaz était de l'ordre de la dizaine de MGy, nous avons constaté la présence d'un solide de couleur brun-orangé présent sur l'ensemble des parois intérieures de la cellule. La masse de dépôts carboxydés produits a été mesurée. La Figure 5 - 5 représente la masse de dépôt en fonction de la dose déposée dans le gaz.

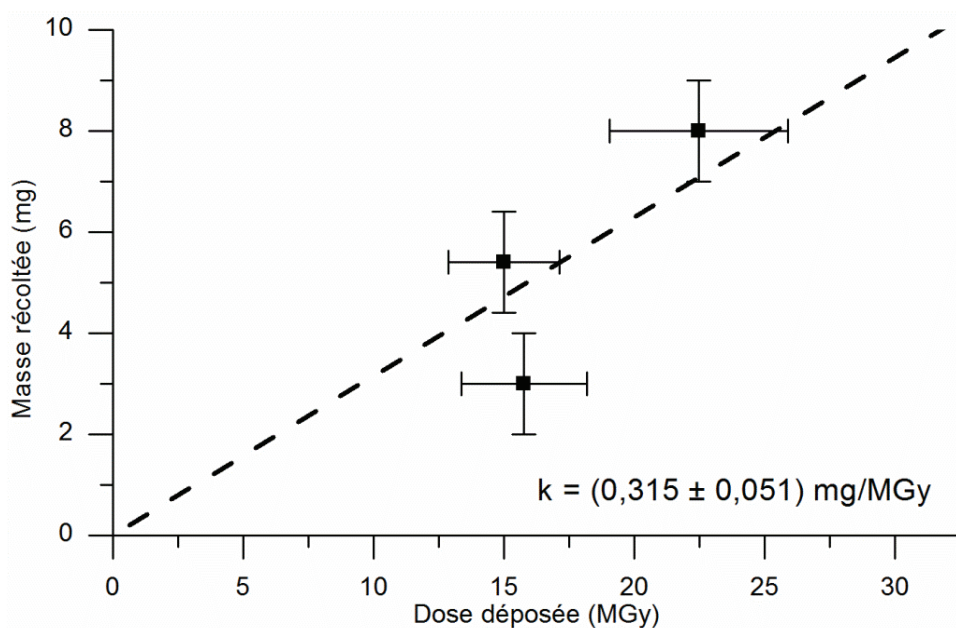


Figure 5 - 5 : Masse de dépôts carboxydés en fonction de la dose déposée dans le monoxyde de carbone pur à une pression de 2 bars.

Cette figure montre que nous avons récupéré en moyenne 0,3 mg de dépôts par MGy déposé dans le gaz. Cette valeur de la masse prend en compte la présence d'impuretés dans les dépôts, telle que l'eau absorbée (propriété hygroscopique du polymère du suboxyde de carbone). Elle est donc entachée d'une forte incertitude. Pour cette raison aucun rendement radiolytique apparent de formation de suboxyde de carbone $G(C_3O_2)$ n'a été calculé.

2. Evolution des concentrations des espèces gazeuses

La première réaction mise en jeu lors de la production de suboxyde de carbone (équation 5-1) montre que sa synthèse doit s'accompagner d'une production de dioxyde de carbone. Ce gaz a été détecté et analysé par microchromatographie en phase gazeuse. Aucune autre espèce gazeuse n'a été produite au cours de l'expérience. La Figure 5 - 6 représente l'évolution de la concentration de dioxyde de carbone dans le mélange gazeux.

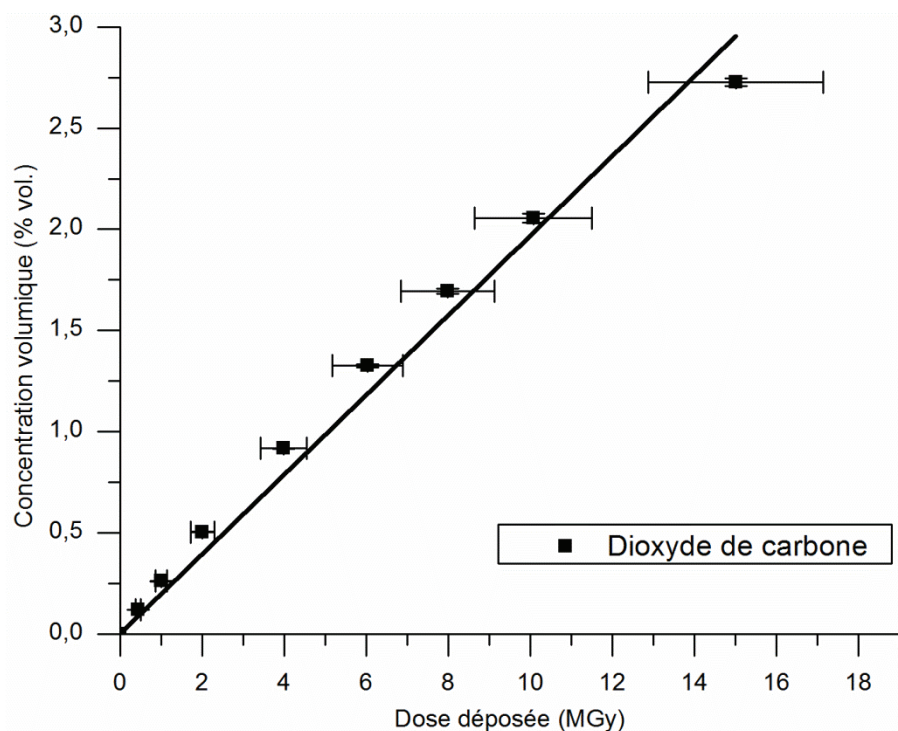


Figure 5 - 6 : Evolution de la concentration de CO_2 en fonction de la dose déposée.

Sur cette figure, nous constatons que la concentration en dioxyde de carbone augmente en fonction de la dose déposée dans le gaz jusqu'à atteindre une valeur de 2,73 %vol. pour une dose déposée de 15 MGy. La concentration variant de façon linéaire, il est possible de calculer un rendement radiolytique apparent. La méthode de calcul est la suivante :

$$G(X) = \frac{\text{nbre de molécules X créées}}{100 \text{ eV absorbées dans le gaz}} \quad (5 - 5)$$

$$\text{Avec : nbre de molécules X créées} = \frac{\% \text{ créées} \times \text{nbre de molécules total}}{100} \quad (5 - 6)$$

$$\text{nbre de molécules total} = \frac{P \times V}{R \times T} \times N_A \quad (5 - 7)$$

Dans ces équations, P est la pression dans la cellule de radiolyse en Pa, V est le volume de la cellule de radiolyse égale à $49,6 \text{ cm}^3$, R est la constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T est la température dans la cellule égale à 25 °K et N_A est le nombre d'Avogadro.

La valeur calculée pour le $G(CO_2)$ est égale à 0,51. Etant donnée que, d'après le mécanisme réactionnel (équation 5-4), le nombre de molécules de dioxyde de carbone produites est identique au nombre de molécules de suboxyde de carbone, nous avons calculé que la masse de dépôt synthétisée pour une dose déposée de 15 MGy est égale à 4,7 mg. Ce résultat est en accord avec la masse de dépôt récupérée lors de nos expériences de synthèse (Figure 5 - 5).

3. Caractérisation de la structure des dépôts carboxydés

Une analyse infrarouge du solide récolté sur les parois de la cellule de radiolyse a été réalisée. Pour cela, le solide broyé en poudre a été mélangé à du bromure de potassium KBr dans les proportions 1 % afin de former une pastille. Le spectre infrarouge obtenu après analyse est présenté sur la Figure 5 - 7.

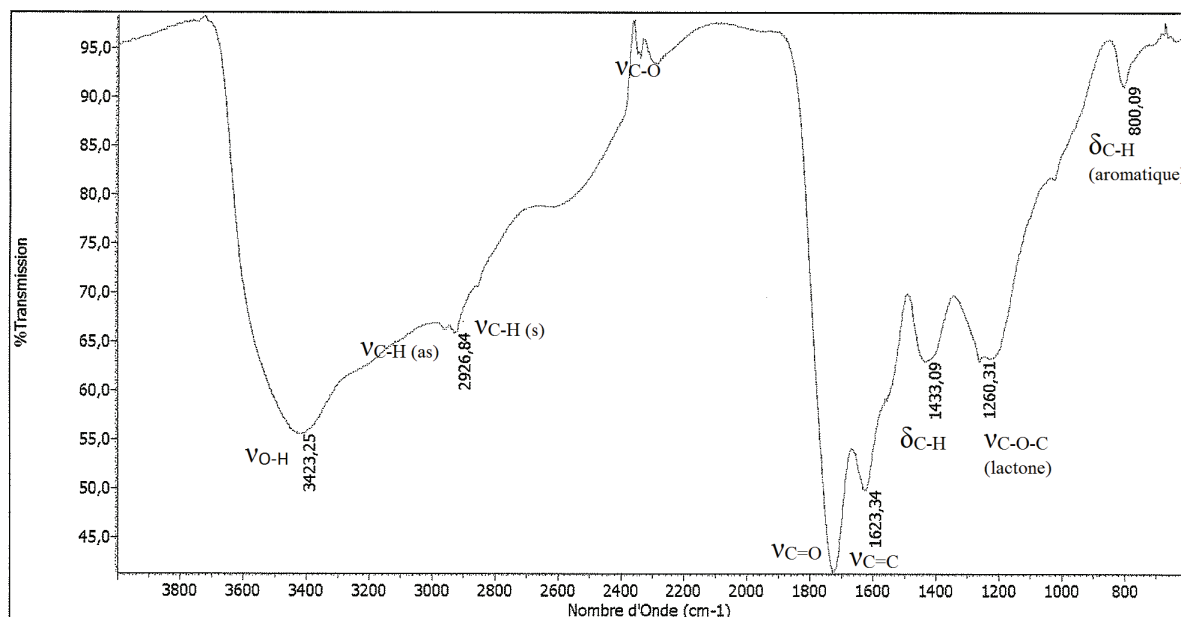


Figure 5 - 7 : Spectre infrarouge du solide obtenu.

Le pic le plus intense se situe à 1750 cm^{-1} et peut être attribué à la vibration du groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ présent dans une lactone. Ceci est confirmé par un pic à 1220 cm^{-1} , compris dans la région $1150 - 1280\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration du groupement $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. De plus, la bande à 1623 cm^{-1} est identifiée comme étant la vibration de groupements $\text{C}=\text{C}$ dans une structure cyclique. Les deux pics se situant à 2338 cm^{-1} sont attribués aux vibrations symétrique et asymétrique du groupement $\text{C}-\text{O}$. En outre, la bande large se situant au-delà de 2500 cm^{-1} , ainsi que quelques pics à 1402 cm^{-1} et 800 cm^{-1} , sont identifiés comme étant les vibrations de groupements $\text{C}-\text{H}$ et $\text{O}-\text{H}$.

Il existe quelques similitudes avec le spectre (Figure 5 - 2) obtenu par A.R. Blake [Blake 1963] dans la région de longueurs d'onde inférieures à 2000 cm^{-1} . Les différences peuvent être dues à des différences d'interactions inter- et intra-moléculaires pouvant entraîner des translations de plusieurs dizaines de cm^{-1} . Le pic observé à 1500 cm^{-1} sur la Figure 5 - 2 est absent sur le spectre de la Figure 5 - 7. En effet, il peut être masqué par le pic de la vibration $\text{v}_{\text{C}=\text{C}}$ (1622 cm^{-1}).

Ce spectre infrarouge permet de montrer que le solide est bien un suboxyde de carbone polymérisé. En effet, les mêmes groupements fonctionnels que ceux de la structure pure, analysée par A.R. Blake, sont présents. De plus, la couleur orange du dépôt est caractéristique de la substance. Néanmoins, sa pureté est probablement moins bonne que celle obtenue par déshydratation de l'acide malonique. En effet, de l'hydrogène est présent dans le solide dans les groupements $\text{O}-\text{H}$ et $\text{C}-\text{H}$. De plus, les environnements inter- et intra-moléculaires ne semblent pas identiques.

En outre, la présence de la bande large pour les longueurs d'ondes hautes s'explique par les propriétés hygroscopiques du suboxyde de carbone. Cette hypothèse s'est confirmée lors du recuit de la pastille à l'étuve (7 h 30 min) à une température de 150°C. Le spectre infrarouge de la pastille après séchage est présenté Figure 5 - 8.

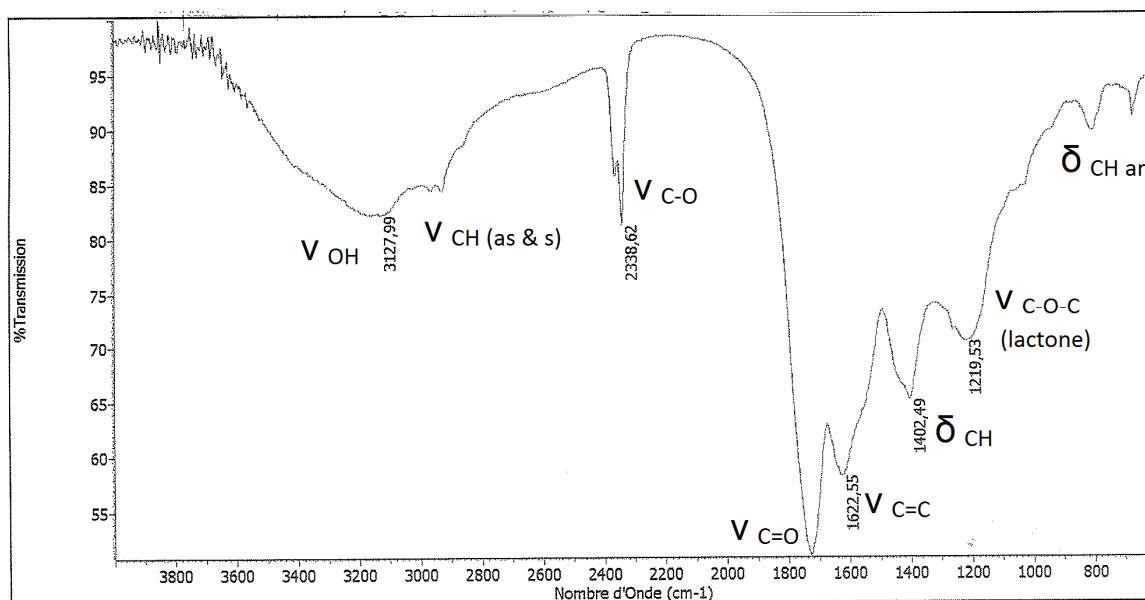


Figure 5 - 8 : Spectre infrarouge du solide obtenu après recuit à l'étuve à 150 °C pendant 7 h 30 min.

La diminution de la surface du pic compris entre 3800 et 2400 cm^{-1} permet d'affirmer que de l'eau s'est évaporée. De plus, la bande à 2338 cm^{-1} a considérablement augmenté. Ce pic d'absorption est caractéristique du dioxyde de carbone. Ceci, lié à une diminution des bandes d'absorption propre à la lactone, montre qu'une décomposition du solide a eu lieu au cours du séchage à 150 °C. Le relâchement de CO_2 pourrait provenir de l'ouverture des cycles aromatiques au niveau des liaisons $\text{C}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{C}$.

4. Composition élémentaire des dépôts carboxydés

Le dépôt synthétisé à l'IPNL par radiolyse du monoxyde de carbone a été analysé par RBS (He^+ , 2 MeV) afin de mesurer ses teneurs en oxygène et en carbone. Pour cela, une plaque en verre sur laquelle nous avons placé un échantillon de graphite issu de l'empilement du réacteur G2 est introduite dans la cellule d'irradiation.

Après avoir introduit du monoxyde de carbone pur à l'intérieur de la cellule et l'avoir irradié jusqu'à une dose de $22,5 \pm 3,4$ MGy, une couche de solide s'est déposée sur l'échantillon. Une photographie du dépôt prise au microscope optique (grossissement x5) est représentée sur la Figure 5 - 9.

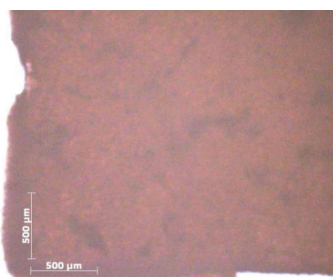


Figure 5 - 9 : Photographie de l'échantillon et du dépôt (microscope optique x5).

Afin d'éviter tout risque d'endommagement du dépôt par le faisceau de particules hélium au cours de l'analyse RBS, nous avons limité la densité de courant à 60 nA.cm^{-2} . Pour cela, une intensité du faisceau faible (autour de 5 nA) et un balayage sur une surface de 8 mm^2 ont été nécessaires. Le spectre du dépôt issu de l'analyse RBS et le spectre théorique simulé avec SIMNRA sont présentés sur la Figure 5 - 10.

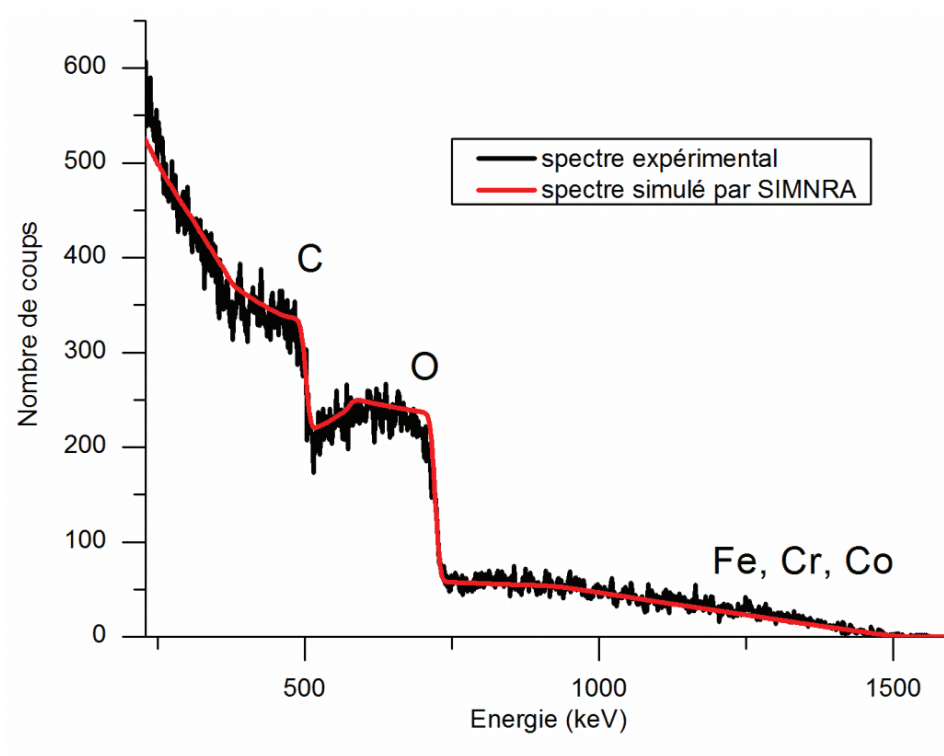


Figure 5 - 10 : Spectres RBS ($^4\text{He}^+$, 2 MeV) expérimental et simulé par SIMNRA du dépôt.

Trois signaux sont observables sur les spectres de la Figure 5 - 10. Tout d'abord, le signal commençant à 1500 keV correspond à différents éléments métalliques (fer, cobalt, chrome) présents dans le dépôt. Les conditions opératoires ne permettent pas de séparer plus clairement ces éléments. Ils proviennent probablement de la dégradation de la feuille de Havar lors de sa traversée par le faisceau de particules. Ensuite, les signaux commençant à 750 keV et à 500 keV correspondent respectivement à l'oxygène et au carbone.

L'ajustement du spectre expérimental par le spectre simulé par SIMNRA a nécessité la prise en compte d'hydrogène dans la composition chimique du dépôt. La teneur en hydrogène est estimée à 45 %at. Cet hydrogène pourrait être lié à la présence d'eau, révélée précédemment lors des analyses InfraRouge. Il pourrait également provenir de groupements aliphatiques ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) et hydroxyles ($-\text{OH}$).

Le traitement par SIMNRA de ce spectre a permis d'obtenir les profils des concentrations en oxygène et en carbone en fonction de la profondeur représentés sur la Figure 5 - 11.

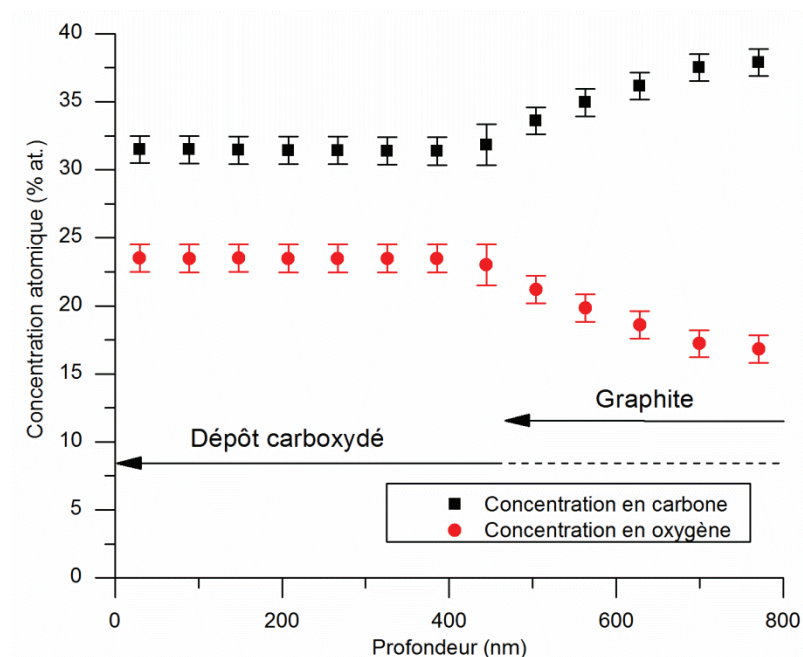


Figure 5 - 11 : Profils de concentration en oxygène et en carbone dans le dépôt.

En l'absence de données bibliographiques relatives au dépôt, ces profils ont été tracés en considérant une masse molaire égale à celle du suboxyde de carbone C_3O_2 pur (68 g.mol^{-1}), et une masse volumique arbitrairement fixée à $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$. En conséquence, l'ordre de grandeur de la profondeur est probablement juste mais sa valeur absolue peut varier d'un facteur deux ou trois.

Les profils de l'oxygène et du carbone peuvent être divisés en deux zones : une première zone de 400 nm d'épaisseur où les concentrations en carbone et en oxygène sont homogènes, respectivement égale à $31 \pm 1 \%$ et $23 \pm 1 \%$, et une seconde zone où la concentration en oxygène diminue au profit de celle de carbone. Au-delà de 800 nm, il n'a pas été possible de conclure à une stabilisation ou non de la concentration en oxygène car nos conditions analytiques n'ont pas permis de sonder une profondeur supérieure.

La diminution de la teneur en oxygène avec la profondeur et l'augmentation corrélée de la teneur en carbone pourrait s'expliquer par la pénétration du dépôt à l'intérieur des pores de l'échantillon de graphite.

5. Spéciation de l'hydrogène dans les dépôts carboxydés

L'analyse du dépôt carboxydé par RMN du proton a été réalisée en collaboration avec A. Lesage au « Centre de Résonance Magnétique Nucléaire à très hauts champs » (CRMN) à Lyon. L'objectif était d'identifier les différentes spéciations de l'hydrogène dans le dépôt. Pour cela, plusieurs analyses ont été réalisées avec couplage et/ou découplage sélectif de spin et double résonance. En effet, l'irradiation intense d'un proton à sa fréquence de résonance dans un système de spin couplé élimine l'effet du couplage du proton sur les protons voisins auxquels il est couplé. Ainsi, ce type d'analyse permet de déterminer la connectivité des protons au travers des liaisons et d'attribuer les différents pics à un type de spéciation.

De ce fait, des analyses Simple Quantum (SQ), Double Quantum (DQ) et Triple Quantum (TQ) ont été réalisées. L'analyse SQ n'élimine aucun effet de couplage alors que les analyses DQ et respectivement TQ éliminent les couplages secondaires et respectivement tertiaire. La Figure 5 - 12, la Figure 5 - 13 et la Figure 5 - 14 représentent les spectres obtenus pour chacune des analyses.

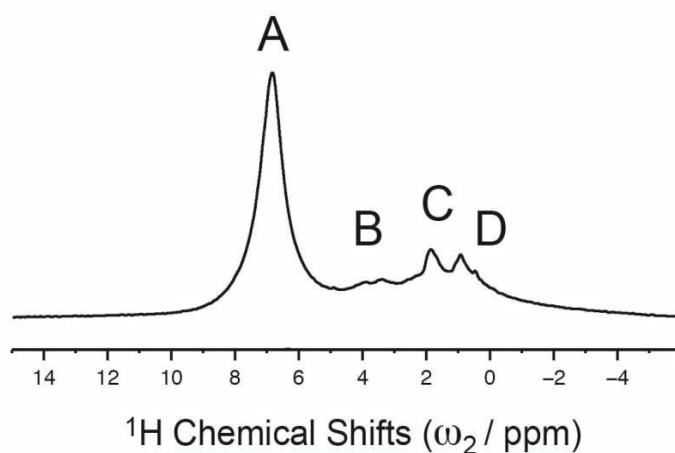


Figure 5 - 12 : Spectre Simple Quantum du dépôt carboxydé.

Sur cette figure, on observe quatre pics principaux qui correspondent à quatre spéciations différentes de l'hydrogène dans le dépôt carboxydé. On constate également que la première spéciation (A) est majoritaire par rapport aux trois autres (B, C, D).

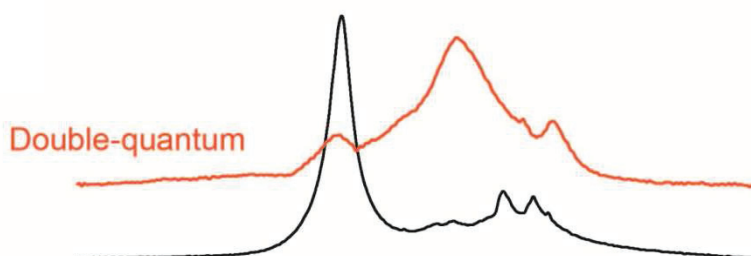


Figure 5 - 13 : Spectre Double Quantum du dépôt carboxydé et comparaison avec le spectre Simple Quantum.

Sur cette figure, on observe que lors de l'analyse Double Quantum, le pic A a été filtré alors que le second pic B a subi une forte auto corrélation. En ce qui concerne les pics C et D, on ne constate pas de modification.

Cela signifie, tout d'abord, que la spéciation du pic A correspond à un proton isolé ($-RH$). En prenant en compte le déplacement de ce pic, égal à 8,6 ppm, on peut en déduire qu'il s'agit soit d'un groupement ($=CH$), soit d'un groupement ($=C-OH$). Ensuite, pour la seconde spéciation B, on peut déduire qu'il s'agit de deux protons proches l'un de l'autre. Cette information, plus le déplacement du pic égal à 3,2 ppm, nous permet de conclure qu'il s'agit d'atome d'hydrogène appartenant à une molécule d'eau adsorbé dans l'échantillon.

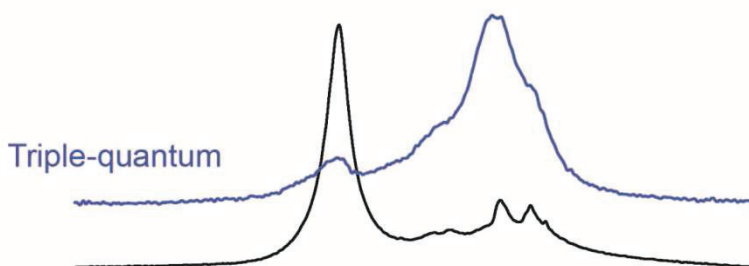


Figure 5 - 14 : Spectre Triple Quantum du dépôt carboxydé et comparaison avec le spectre Simple Quantum.

Sur cette figure, on observe que lors de l'analyse Triple Quantum, les pics C et D ont subi une forte auto corrélation. En prenant en compte le déplacement de ces pics, égaux à 1,3 ppm et 0,34 ppm, on peut en déduire qu'il s'agit de groupements aliphatiques ($-CH_3$), dont les environnements proches dans le dépôt carboxydé sont légèrement différents.

En conclusion, ces analyses RMN 1H nous ont permis de mieux comprendre la spéciation de l'hydrogène dans ce type de dépôt. Nous avons constaté qu'il s'agit de protons de bouts de chaîne ou bien provenant de molécules d'eau adsorbées sur l'échantillon.

6. Conclusion

Au cours de notre étude, nous avons synthétisé des dépôts carboxydés par radiolyse de monoxyde de carbone gazeux à l'aide d'un faisceau de particules He^{2+} d'une énergie de 7,5 MeV. Les différentes analyses réalisées sur les solides obtenus ont montré la présence de nombreuses impuretés (fer, chrome cobalt et hydrogène positionné en bout de chaîne ou provenant de molécules d'eau absorbées). De plus, la température de début de dégradation du solide a également été évaluée autour de 150 °C ce qui est inférieur à la température de début de dégradation du polymère de suboxyde de carbone pur (égale à 300 °C). Les dépôts obtenus au cours de la thèse présentent donc un faible degré de polymérisation.

II. Synthèse et caractérisation des dépôts carboxyhydrogénés

1. Synthèse des dépôts carboxyhydrogénés

La synthèse du dépôt carboxyhydrogéné a été réalisée en radiolysant un mélange gazeux constitué de 50 %vol. de méthane et de 50 %vol. de dioxyde de carbone. Le gaz a été introduit dans la cellule d'irradiation décrite précédemment (Chapitre 4.I.1.b.). Elle peut être équipée de deux types de porte-échantillon permettant deux configurations différentes : (1) d'une part, un porte-échantillon horizontal avec lequel l'échantillon n'est pas irradié. Il se trouve donc au contact du gaz radiolysé (Figure 5 - 15). (2) d'autre part, un porte-échantillon vertical permettant de radiolyser le gaz et d'irradier l'échantillon de manière simultanée (Figure 5 - 16).

Différents types d'échantillons, servant de support et de catalyseur à la formation du dépôt, ont été placés sur le porte-échantillon. Nous avons utilisé des feuilles de nickel, élément connu pour leurs propriétés catalytiques [Baird 1980; Faircloth 1980] et des échantillons de graphite (HOPG et graphite nucléaire issu de l'empilement de SLA2).

Les expériences d'irradiation ont été réalisées avec un faisceau de particules He^{2+} d'une énergie de 7,5 MeV. Une dose approximativement égale à 30 MGy a été déposée dans le gaz. L'échantillon, qu'il s'agisse de nickel ou de graphite, a été chauffé à une température de 500 °C. Dans tous les cas, nous observons que la synthèse des dépôts carbonés se fait uniquement sur l'échantillon. Aucun dépôt n'a été observé sur les autres parties de la cellule d'irradiation.

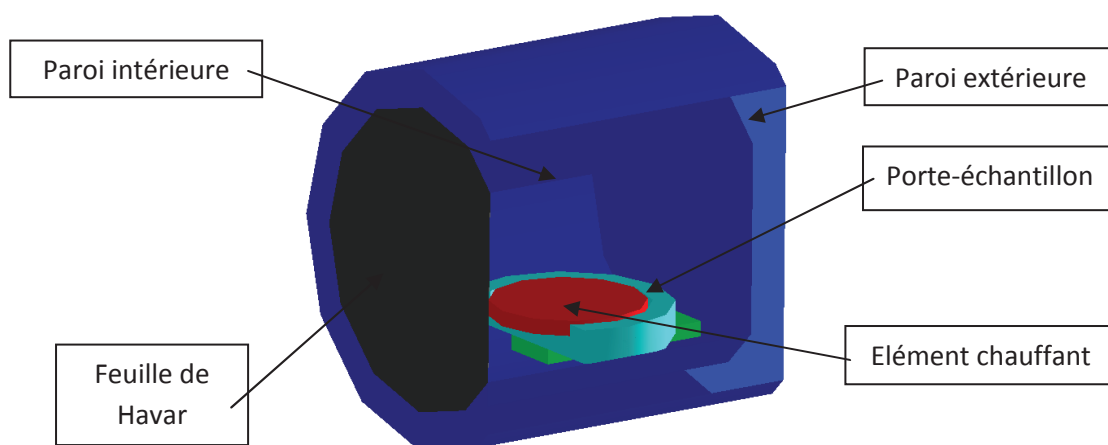


Figure 5 - 15 : Schéma de la cellule d'irradiation utilisée pour la synthèse des dépôts carboxyhydrogénés en configuration (1), c'est-à-dire, radiolyse seul du gaz en présence de l'échantillon non irradié.

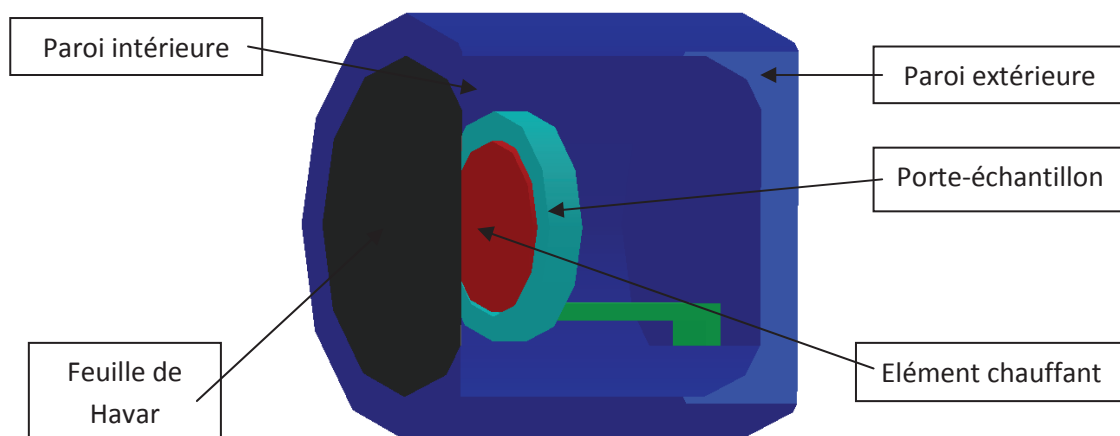


Figure 5 - 16 : Schéma de la cellule d'irradiation utilisée pour la synthèse des dépôts carboxyhydrogénés en configuration (2), c'est-à-dire, radiolyse du gaz et irradiation de l'échantillon.

Dans le cas des feuilles de nickel, nous obtenons un dépôt noir. Ce dépôt n'est pas homogène pour la configuration où la feuille n'est pas irradiée (Figure 5 - 17). Alors que le dépôt recouvre entièrement la feuille de nickel dans le cas où le faisceau de particules s'arrête à l'interface gaz/nickel (Figure 5 - 18).



Figure 5 - 17 : Dépôt formé sur la feuille de nickel non irradié.

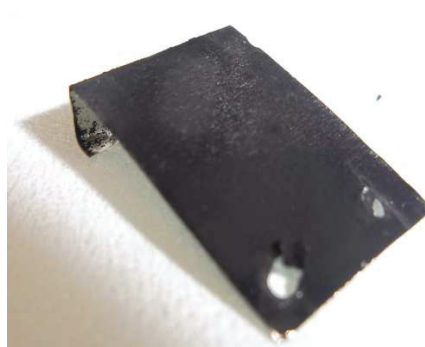


Figure 5 - 18 : Dépôt formé sur la feuille de nickel irradié.

Dans le cas d'un échantillon de graphite « parfait » de type HOPG chauffé à 500 °C et placé en position verticale face au faisceau de particules, la formation de dépôts carbonés en forme d'« oursins » d'un diamètre inférieur à 50 μm et distribués de façon hétérogène à la surface des plans (001) et concentrés au niveau de fractures a été observée (Figure 5 - 19). Il en va de même pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de SLA2.

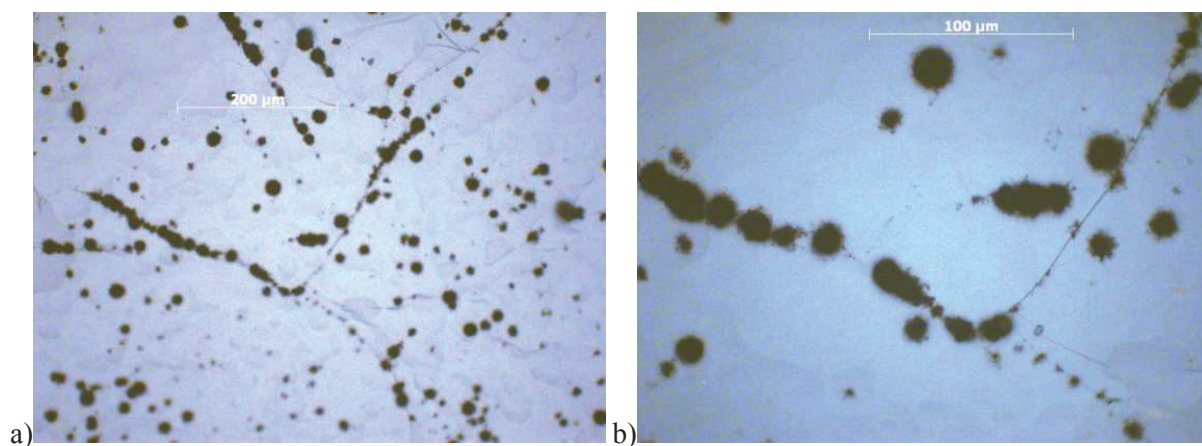


Figure 5 - 19 : Dépôts carboxyhydrogénés observés à la surface d'un HOPG après irradiation de la surface de l'échantillon et du gaz.

Des blancs ont également été réalisés (chauffage de l'échantillon à 500 °C sans radiolyse du gaz ou radiolyse du gaz à température ambiante) qui n'ont pas conduit à la formation de dépôt. Ceci signifie que la température du catalyseur et la radiolyse du gaz sont deux facteurs essentiels à la formation des dépôts carboxyhydrogénés.

Nous avons cherché à rapprocher les dépôts carboxyhydrogénés synthétisés des dépôts filamenteux observés au cours du réformage du méthane par le CO₂. Ce procédé chimique est employé pour la synthèse d'intermédiaire gazeux (monoxyde de carbone et hydrogène) utilisé ensuite pour des réactions de méthanolisation (synthèse de méthanol) ou Fisher-Tropsch. Ce type de réaction utilise un catalyseur composé généralement de nickel et parfois de carbone et a lieu à des températures supérieures ou égales à 500 °C [Rostrupnielsen 1993; Bradford 1996; Bradford 1996; Wei 2000; Jóźwiak 2005; Muradov 2005; Muradov 2005; Figueiredo 2010]. La production de carbone se fait par les réactions suivantes :



Ou



Un mécanisme de formation des dépôts a été proposé par J.R Rostrup-Nielsen, D.L. Trimm et S. Helveg et al [Rostrup-Nielsen 1977; Helveg 2011] tenant compte de la diffusion du carbone dans le catalyseur et de la nucléation du graphène au niveau de sites favorables. La Figure 5 - 20 illustre ce type de mécanisme qui implique que la molécule gazeuse doit être au contact du catalyseur pour réagir. La croissance du dépôt se fait à partir du catalyseur (à la manière d'un cheveu poussant à partir du cuir chevelu). La synthèse de carbone est ralentie par la désactivation du catalyseur causé par l'enrobage progressif de celui-ci par le dépôt.

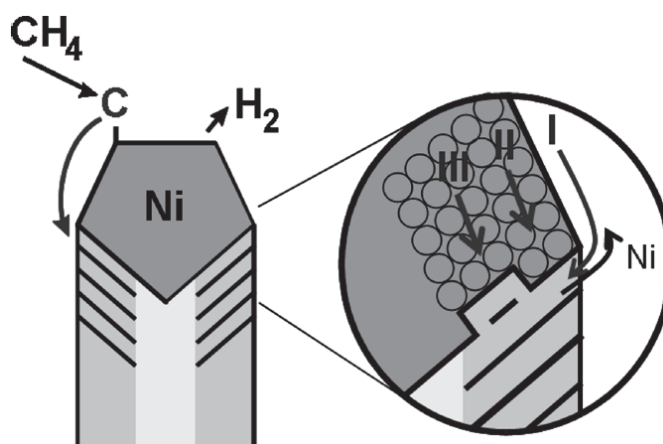


Figure 5 - 20 : Schéma illustrant la diffusion du carbone dans un catalyseur (ici le nickel) et la nucléation du graphène lors du réformage du méthane par le CO_2 [Helveg 2011].

Par analogie, nous pouvons proposer que la croissance des dépôts carboxyhydrogénés que nous avons synthétisé par radiolyse se déroule d'une manière similaire.

2. Evolution des concentrations des espèces gazeuses

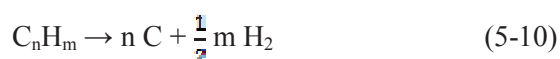
Au cours de la radiolyse, le mélange gazeux a été analysé dans le but de suivre l'évolution des concentrations des espèces gazeuses présentes dans le gaz. En superposant les chromatographes des différentes colonnes d'analyses à différentes doses, nous avons pu constater la consommation du méthane et du dioxyde de carbone, et la production de différentes espèces gazeuses (dihydrogène et composés carbonés C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6). Ces composés ont été identifiés par spectrométrie de masse couplée à la micro-chromatographie en phase gazeuse. Ces espèces ont été classées dans le Tableau 5 - 1. Les chromatographes correspondant à chacune des doses étudiées sur lesquels ces composés apparaissent (colonne C) sont regroupés dans l'Annexe 8.

Il est à noter que la formation de ces molécules a été facilitée par l'utilisation de particules hélium lors de la radiolyse. En effet, contrairement à des photons gamma, les particules chargées provoquent la formation de « grappes » dans lesquelles les radicaux formés ont plus tendance à se recombiner entre eux, favorisant la formation de molécules lourdes (augmentation des rendements radiolytiques).

	Nom	Formule chimique	Observations
1	Ethane	C ₂ H ₆	Formations dès le début de la radiolyse entre 0 et 0,5 MGy
2	Propane	C ₃ H ₈	Formations dès le début de la radiolyse entre 0 et 0,5 MGy
3	Diméthylether	CH ₃ OCH ₃	Formations dès le début de la radiolyse entre 0 et 0,5 MGy
4	Isobutane	C ₄ H ₁₀	Formation à partir de 1 MGy
5	Butane	C ₄ H ₁₀	Formations dès le début de la radiolyse entre 0 et 0,5 MGy
6	Néopentane	C ₅ H ₁₂	Formation à partir de 2 MGy
7	Méthoxyéthane	C ₃ H ₈ O	Formation à partir de 4 MGy
8	Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	Formation à partir de 4 MGy
9	Acétone	CH ₃ COCH ₃	Formation à partir de 4 MGy
10	2-méthylbutane	C ₅ H ₁₂	Formation à partir de 0,5 MGy
11	Isopropylalcool	C ₃ H ₈ O	Formation à partir de 6 MGy
12	2-méthoxypropane	C ₄ H ₁₀ O	Formation à partir de 4 MGy
13	Pentane	C ₅ H ₁₂	Formation à partir de 4 MGy
14	3-méthoxy-2-butanol	C ₅ H ₁₂ O ₂	Formation à partir de 8 MGy
15	2-méthylpropanal	C ₄ H ₈ O	Formation à partir de 6 MGy
16	2,2-diméthylbutane	C ₆ H ₁₄	Formation à partir de 4 MGy
17	Propanol	C ₃ H ₈ O	Formation à partir de 8 MGy

Tableau 5 - 1 : Composés carbonés synthétisés lors de la radiolyse du mélange gazeux CH₄/CO₂ 50 %vol./50 %vol.

Certains de ces composés carbonés, notamment les alcanes, peuvent se décomposer thermiquement et produire des dépôts carbonés selon la réaction [Otsuka 2002] :



En conséquence, la radiolyse du méthane et du dioxyde de carbone entraîne la synthèse de composés carbonés servant de précurseurs à la formation de dépôts carboxyhydrogénés.

La Figure 5 - 21 représente l'évolution de la concentration du méthane et du dioxyde de carbone dans le mélange gazeux.

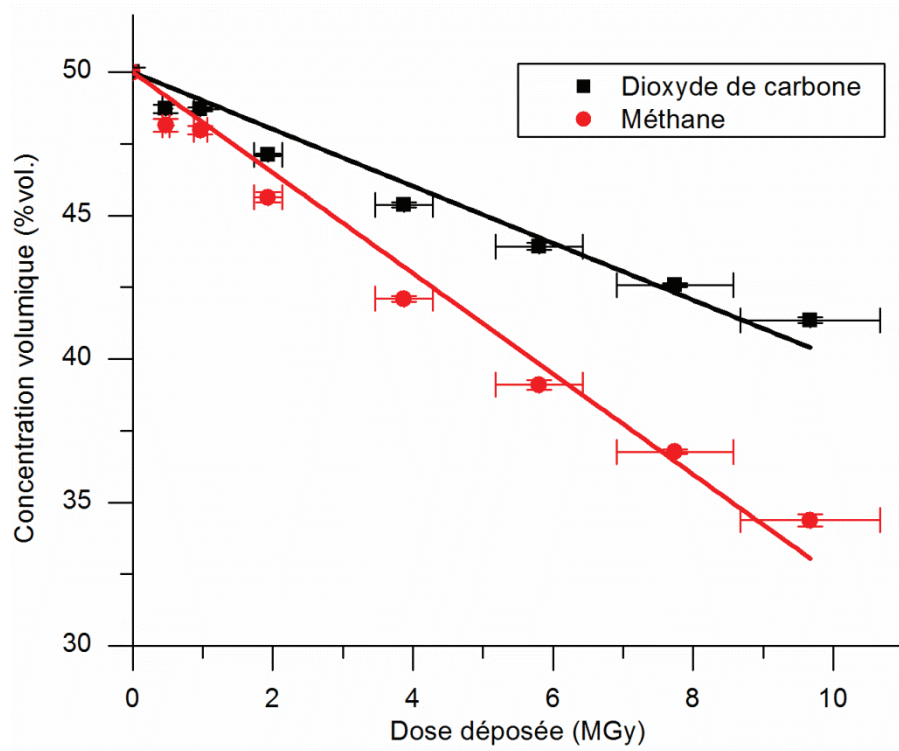


Figure 5 - 21 : Evolution de la concentration du CH₄ et du CO₂ en fonction de la dose déposée.

Sur cette figure, on constate que les concentrations de méthane et de dioxyde de carbone diminuent en fonction de la dose déposée dans le gaz jusqu'à atteindre une valeur de 34,4 %vol. pour le méthane et 41,4 %vol. pour le dioxyde de carbone. Cela signifie que ces espèces sont consommées au cours de la radiolyse. Les concentrations variant de façon linéaire, il est possible de calculer un rendement radiolytique apparent. La méthode de calcul est la suivante :

$$G(-X) = \frac{\text{nbre de molécules } X \text{ consommées}}{100 \text{ eV absorbées dans le gaz}} \quad (5 - 11)$$

$$\text{nbre de molécules } X \text{ consommées} = \frac{\% \text{ consommées} \times \text{nbre de molécules de départ}}{100} \quad (5 - 12)$$

$$\% \text{ consommées} = \frac{C_{vol \text{ initial}} - C_{vol \text{ final}}}{C_{vol \text{ initial}}} \times 100 \quad (5 - 13)$$

$$\text{nbre de molécules de départ} = C_{vol \text{ initial}} \times \frac{P_{\text{initial}} \times V_{\text{initial}}}{R \times T} \times N_A \quad (5 - 14)$$

Dans ces équations, C_{vol} est la concentration volumique de l'espèce X en %vol., P est la pression dans la cellule de radiolyse en Pa, V est le volume de la cellule de radiolyse égale à 49,6 cm³, R est la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹, T est la température dans la cellule égale à 25 °K et N_A est le nombre d'Avogadro.

A l'aide de ces équations, il a été possible de calculer un rendement radiolytique $G(-CO_2)_{exp}$ égal à 2,93 et un rendement radiolytique $G(-CH_4)_{exp}$ égal à 5,38. Nous constatons que le rendement radiolytique de consommation du méthane est supérieur à celui du dioxyde de carbone ce qui traduit le

fait que le méthane se radiolyse préférentiellement par rapport au dioxyde de carbone.

De plus, en comparant ces valeurs à celles de la littérature, notamment celles obtenues par P. Harteck et F.W. Lampe et leurs équipes ($G(-CO_2)_{\text{pur.}} \approx 0,5$ et $G(-CH_4)_{\text{pur.}} \approx 7$) [Harteck 1955; Lampe 1957], nous en déduisons que le rendement radiolytique de consommation du dioxyde de carbone est très supérieur au rendement théorique alors que le rendement radiolytique de consommation du méthane est lui légèrement inférieur au rendement théorique mais du même ordre de grandeur. Il est possible d'expliquer ces résultats par l'hypothèse suivante : au cours de la radiolyse du mélange gazeux, le méthane est préférentiellement radiolysé provoquant la formation de radicaux tels que $CH_3\cdot$ et $H\cdot$. Ces radicaux réagissent ensuite avec les molécules environnantes dont le dioxyde de carbone, augmentant ainsi $G(-CO_2)$.

La Figure 5 - 22 représente l'évolution de la concentration du dihydrogène dans le mélange gazeux au cours de la radiolyse.

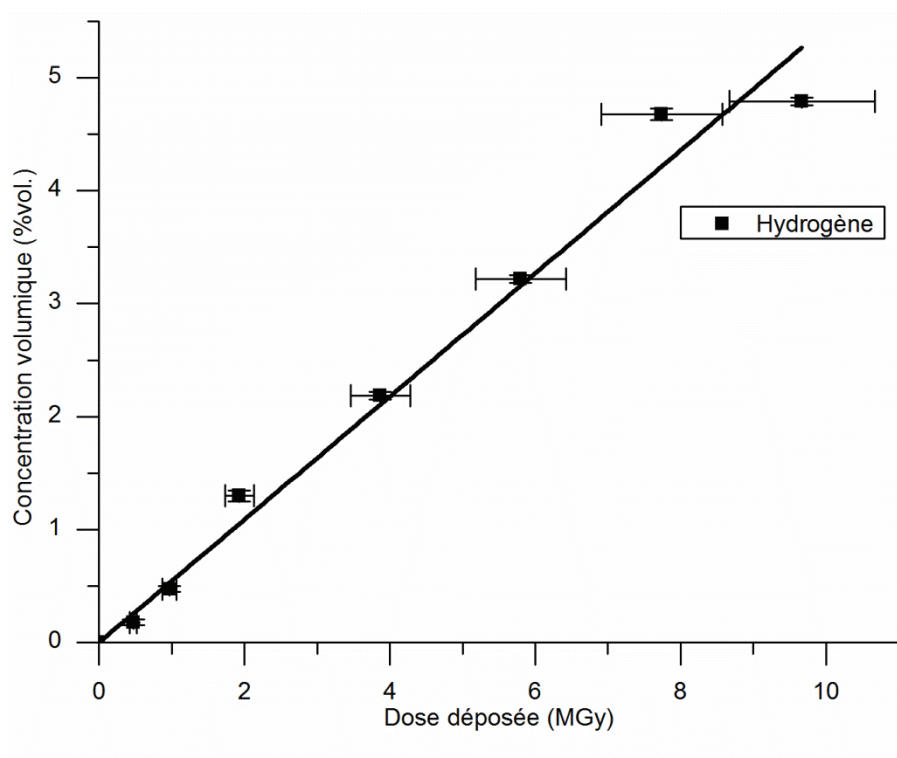


Figure 5 - 22 : Evolution de la concentration du H_2 en fonction de la dose déposée.

Sur cette figure, on constate que la concentration en dihydrogène augmente de manière quasi-linéaire tout au long de l'expérience jusqu'à atteindre une concentration égale à 4,7 %vol. Comme précédemment, il est possible de calculer un rendement radiolytique apparent.

$$G(X) = \frac{\text{nbre de molécules X créées}}{100 \text{ eV absorbées dans le gaz}} \quad (5 - 15)$$

La valeur calculée pour le $G(H_2)$ est égale à 1,60.

Au final, si on additionne les concentrations du dioxyde de carbone, du méthane et du dihydrogène formés tout au long de l'expérience, il est possible d'estimer la concentration totale de composés carbonés formés. La Figure 5 - 23 représente l'évolution de ces concentrations au cours de la radiolyse. Sur cette figure, on constate que l'ensemble des composés carbonés représente à 10 MGy 19,5 %vol. du mélange gazeux.

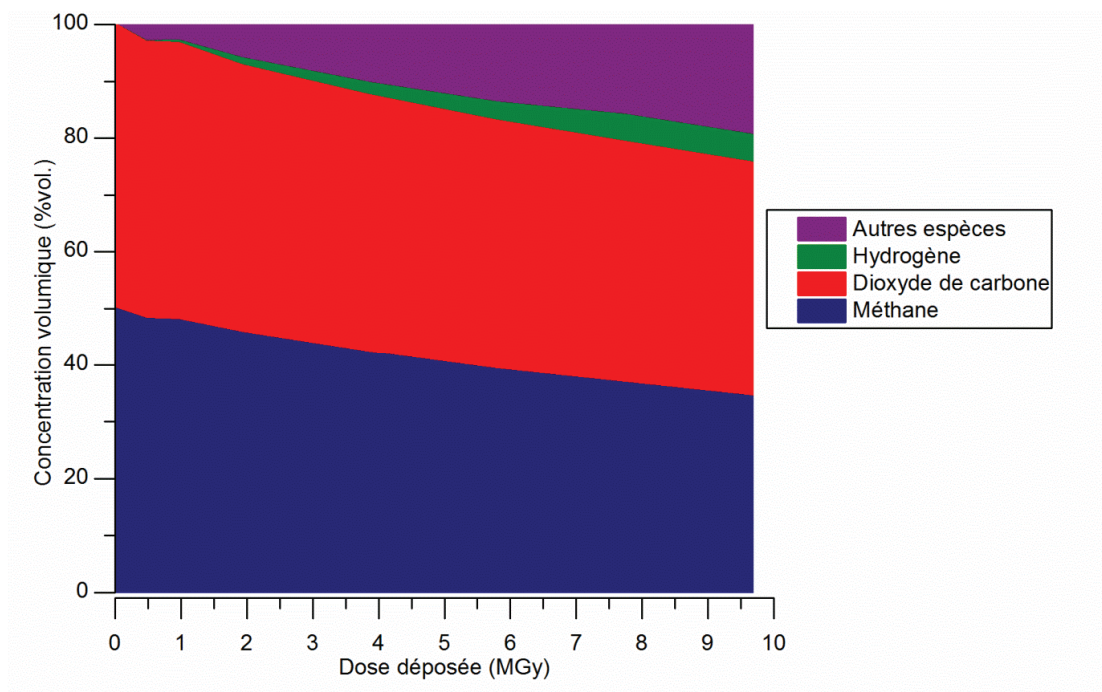


Figure 5 - 23 : Evolution des concentrations des différents composés gazeux en fonction de la dose déposée.

3. Observation microscopique des dépôts carboxyhydrogénés

Les dépôts carboxyhydrogénés obtenus sur les différents supports (feuilles de nickel ou graphite) ont été observés par microscopie électronique à balayage par A. Perrat-Mabilon et par microscopie électronique à transmission par J-N. Rouzaud. Dans le cas des dépôts obtenus sur du graphite, il a été nécessaire de traiter les échantillons avec des ultra-sons dans de l'éthanol absolu pour pouvoir détacher les dépôts. Ils ont ensuite été piégés sur une membrane pour être observés par microscopie électronique à transmission. Les micrographies MEB et MET sont représentées sur la Figure 5 - 24 et la Figure 5 - 25.

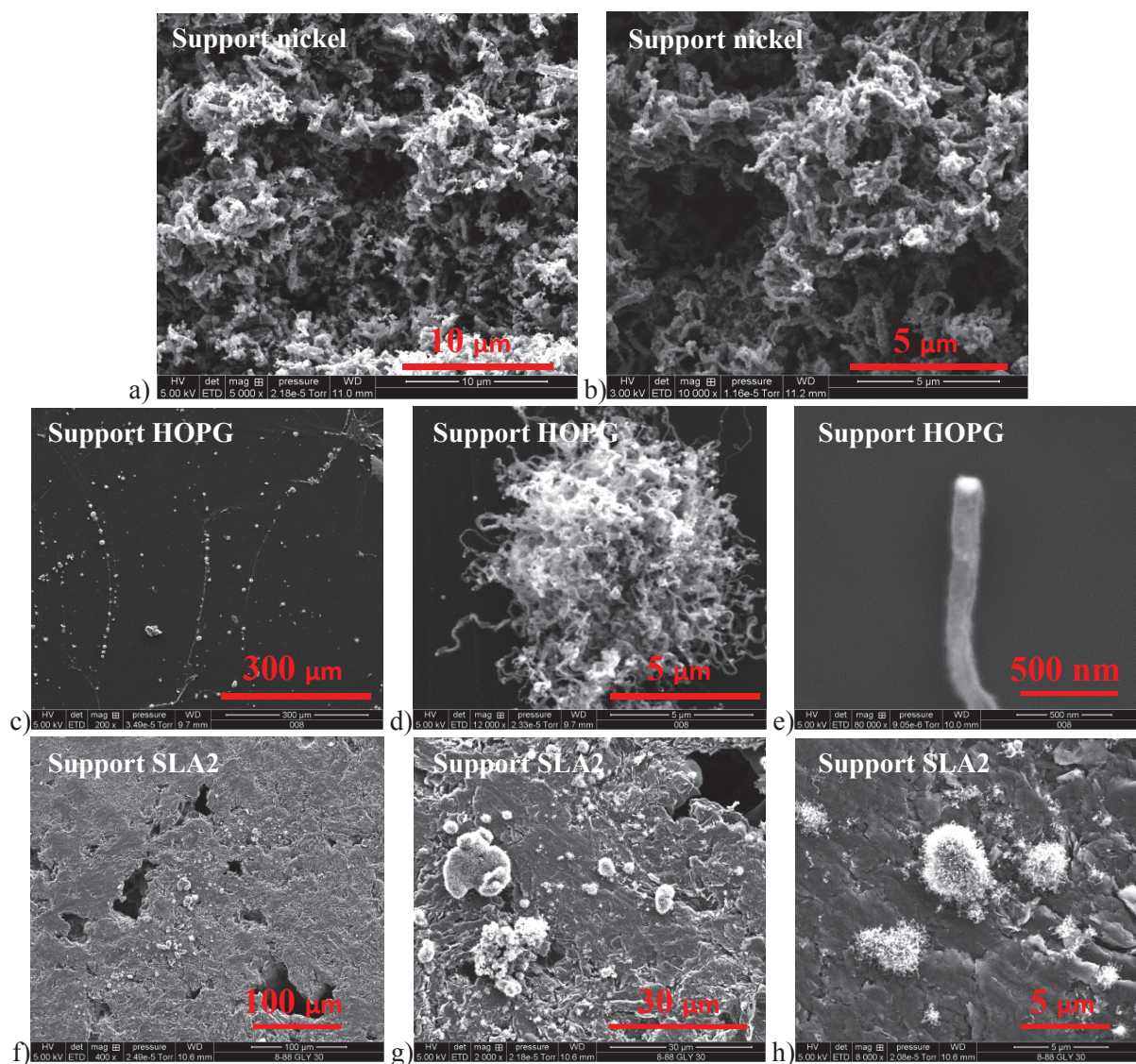


Figure 5 - 24 : Micrographies MEB (électrons secondaires) des dépôts carboxyhydrogénés synthétisés sur un support nickel (a) $\times 5000$; b) $\times 10\,000$), sur un support HOPG (c) $\times 200$; d) $\times 12\,000$; e) $\times 80\,000$) et sur du graphite nucléaire SLA2 (f) $\times 400$; g) $\times 2000$; h) $\times 8000$) avec $HV = 5\ \text{kV}$.

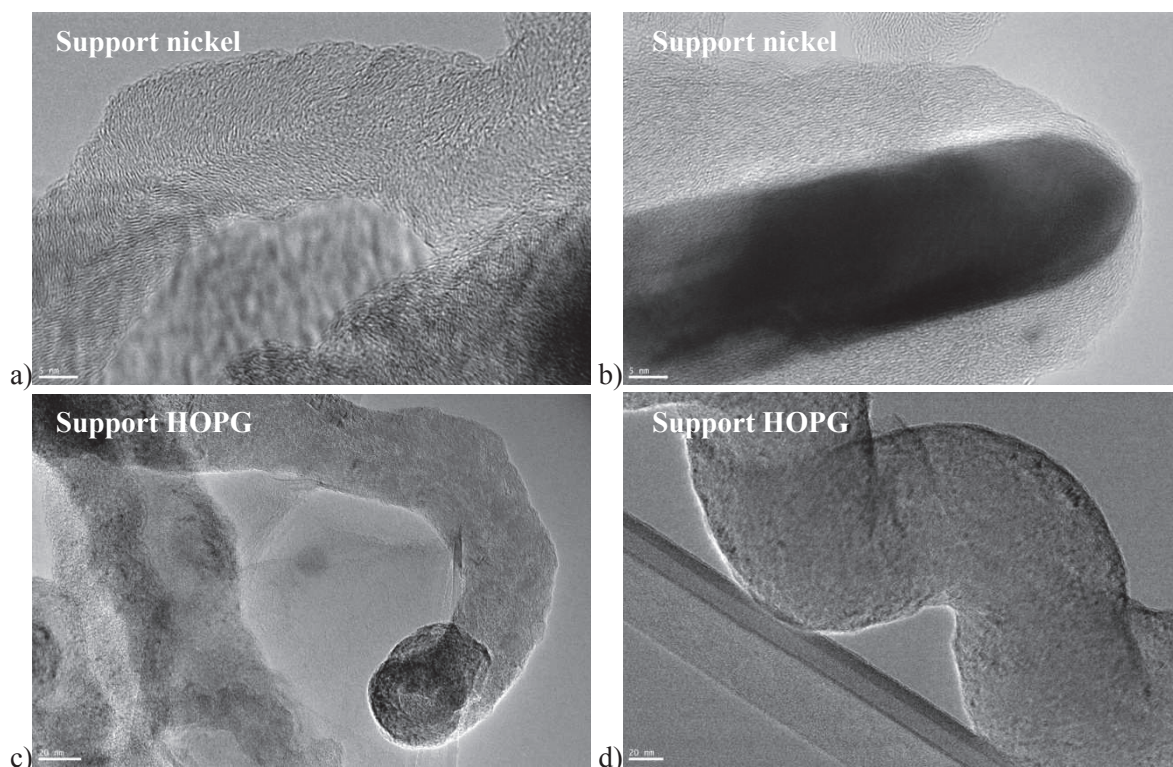


Figure 5 - 25 : Micrographies MET des dépôts carboxyhydrogénés s'étant formés sur les différents supports chauffés à 500 °C (a) et b) feuille de nickel ; c) et d) HOPG) lors de la radiolyse du mélange CH_4/CO_2 .

Les micrographies MEB de la Figure 5 - 24 mettent en évidence la présence de dépôts filamenteux. Dans le cas d'un support nickel, les dépôts carboxyhydrogénés ont un aspect rappelant la forme de « coraux ». Pour les dépôts obtenus sur graphite, la forme est similaire à celle de « pelotes de laine ». Dans les deux cas, les filaments ont une épaisseur de l'ordre de 100 nm. Seule leur longueur est différente. De plus, les micrographies MET de la Figure 5 - 25 montrent que, quel que soit le support, les dépôts carboxyhydrogénés se présentent sous la forme de nanofibres et de nanotubes. Bien que tous les deux constitués de plans graphène, la différence entre les deux repose sur l'orientation de ces plans par rapport à l'axe du filament : parallèle à l'axe pour les nanotubes et perpendiculaires à l'axe pour les nanofibres.

Par ailleurs, l'observation du dépôt sur l'HOPG et sur le graphite nucléaire SLA2 au microscope électronique à balayage en mode « électrons rétrodiffusés » a mis en évidence la présence de nanoparticules de quelques dizaines de nanomètres de diamètre situées principalement au niveau des fractures présentes à la surface de l'échantillon. L'analyse X dispersive en énergie (EDX pour energy dispersive X-ray spectrometry) a permis de déterminer la composition élémentaire de ces nanoparticules. Ceci est illustré par les micrographies présentées Figure 5 - 26 et Figure 5 - 27.

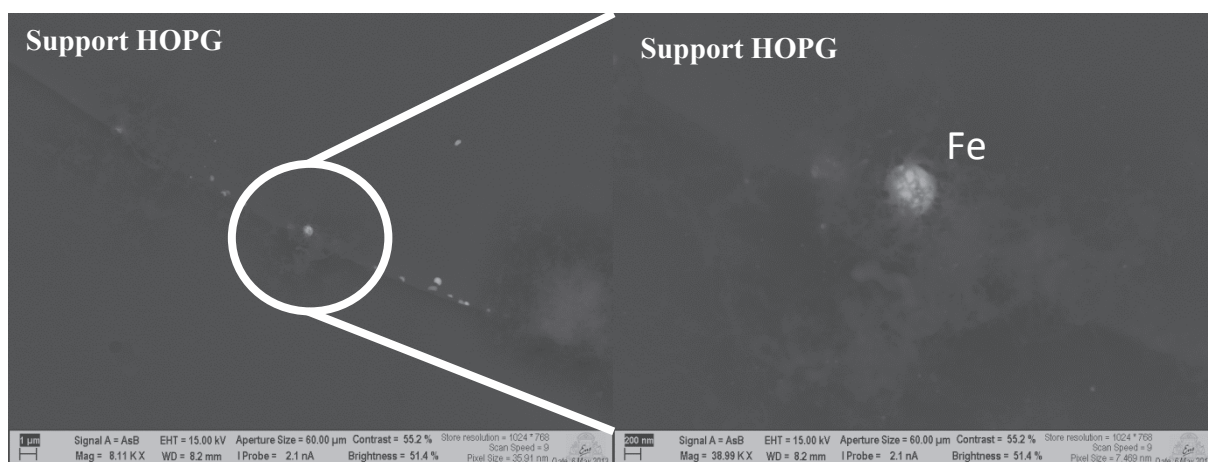


Figure 5 - 26 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) des dépôts carboxyhydrogénés s'étant formés sur l'HOPG – correspondances entre les sites de croissance des filaments et la présence de particules de fer.

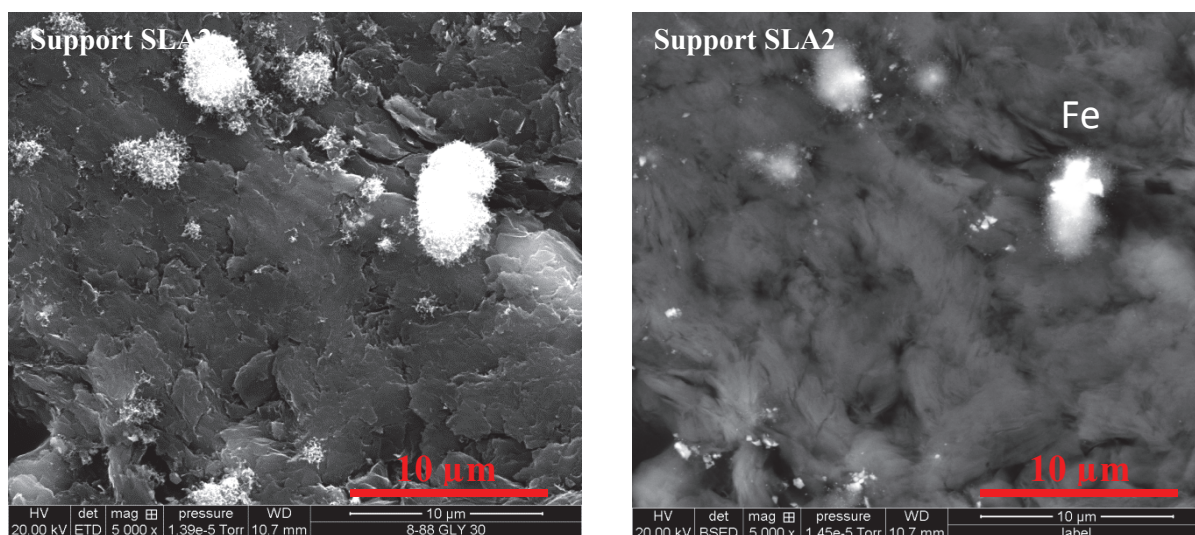


Figure 5 - 27 : Micrographies MEB des dépôts carboxyhydrogénés s'étant formés sur le graphite nucléaire SLA2 (à gauche en mode « électrons secondaires » ; à droite en mode « électrons rétrodiffusés ») – correspondances entre les sites de croissance des filaments et la présence de particules de fer.

Certaines des nanoparticules mises en évidence sont composées de fer, soit présent comme impureté dans le graphite, soit provenant de la dégradation de la feuille de Havar lors de sa traversée par le faisceau de particules. Rappelons que le fer est également un bon catalyseur au même titre que le nickel. En conséquence, il semblerait que les impuretés métalliques présentes à la surface du graphite nucléaire soient susceptibles de constituer des sites de nucléation pour les dépôts carboxyhydrogénés.

4. Composition élémentaire des dépôts carboxyhydrogénés

Afin de connaître leur composition élémentaire, les dépôts carboxyhydrogénés synthétisés au cours de la radiolyse du mélange gazeux CO_2/CH_4 sur des supports en nickel ont été analysés par NBS et ERDA, deux techniques d'analyses par faisceaux d'ions reposant sur l'interaction d'un faisceau d'hélium avec la matière.

L'analyse ERDA est réalisée avec un faisceau de particules He^+ d'une énergie égale à 1,7 MeV à un angle d'incidence égale à 15° et un angle de détection égale à 30° . Cette géométrie de détection permet de doser l'hydrogène à l'extrême surface des échantillons en détectant les atomes de recul éjectés de la cible par les particules incidentes. Un écran de Mylar d'une épaisseur de $6,5 \mu\text{m}$, placé devant un détecteur à barrière de surface, est utilisé pour arrêter les particules d'hélium diffusées élastiquement tout en laissant passer les protons. La Figure 5 - 28 représente le spectre ERDA obtenu par l'analyse du dépôt carboxyhydrogéné ainsi que le spectre simulé. Nous observons le signal de l'hydrogène autour de 500 keV. Le traitement de ce spectre avec SIMNRA conduit à une concentration d'hydrogène à l'extrême surface du dépôt égale à 6,5 %at.

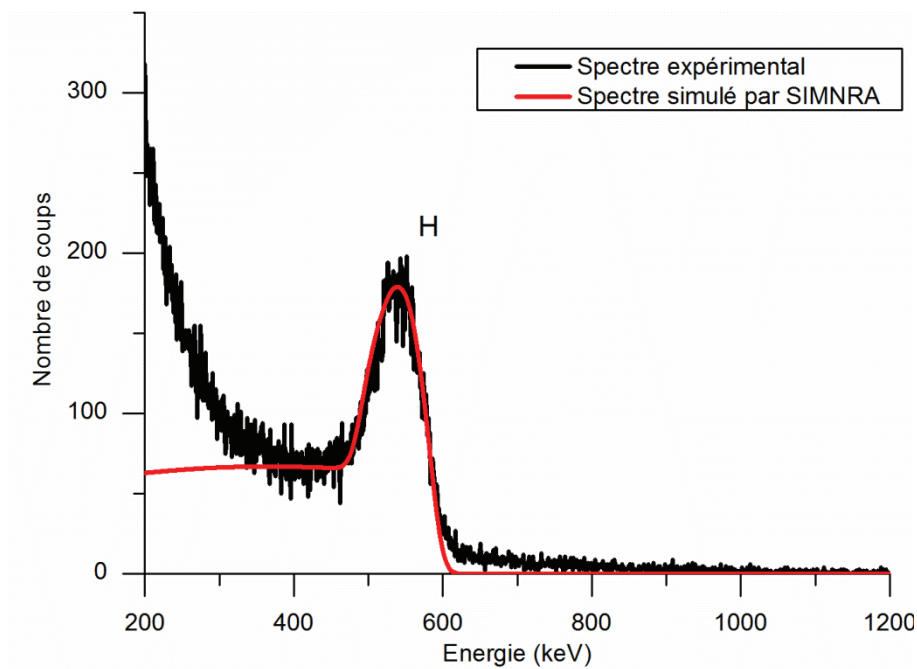


Figure 5 - 28 : Spectres ERDA expérimental et simulé avec SIMNRA du dépôt carboxyhydrogéné (Energie $\text{He}^+ = 1,7 \text{ MeV}$, $\theta = 30^\circ$, épaisseur de l'écran de Mylar = $6,5 \mu\text{m}$).

L'analyse NBS est réalisée avec un faisceau de particules He^{2+} d'une énergie égale à 7,5 MeV et à un angle de détection égale à 172° . Cette énergie correspond à celle de la résonance large de la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(\text{He}^{2+}, \text{He}^{2+})^{16}\text{O}$ [Chevarier 1988]. La Figure 5 - 29 représente le spectre NBS obtenu à la suite de l'analyse des dépôts carboxyhydrogénés formés sur une feuille de nickel. Nous constatons que le spectre peut être déconvolué en trois signaux, ceux du carbone (inférieur à 2000 keV), de l'oxygène (autour de 2800 keV) et du nickel (à partir de 5800 keV).

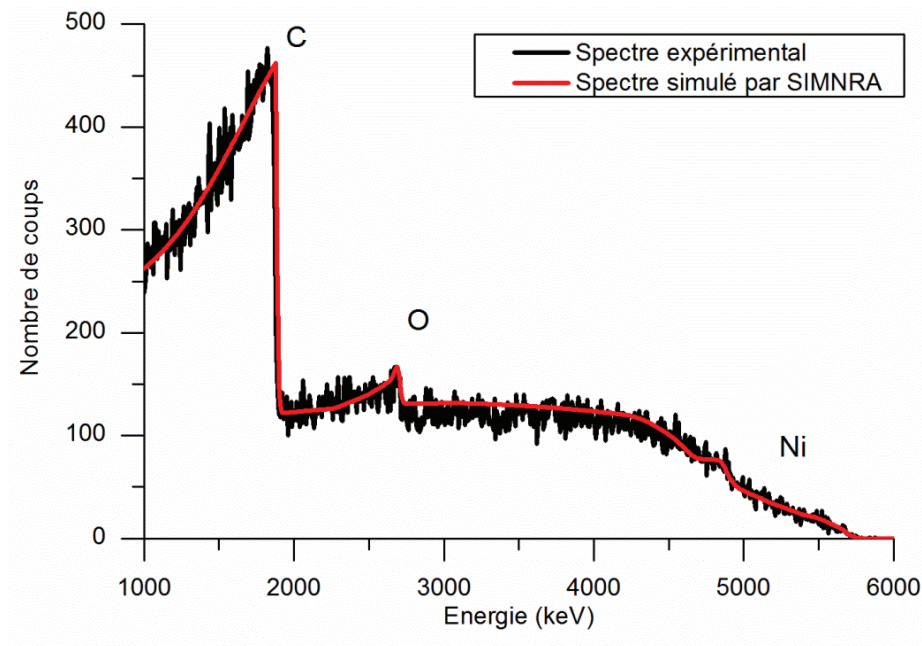


Figure 5 - 29 : Spectres NBS expérimental et simulé par SIMNRA du dépôt carboxyhydrogéné obtenu avec un faisceau d'ions He^{2+} de 7,5 MeV et un angle de détection de 172° .

Le traitement de ce spectre par SIMNRA nous permet de tracer les concentrations de carbone, d'oxygène et de nickel dans le dépôt en fonction de la profondeur. Ces profils sont représentés sur la Figure 5 - 30.

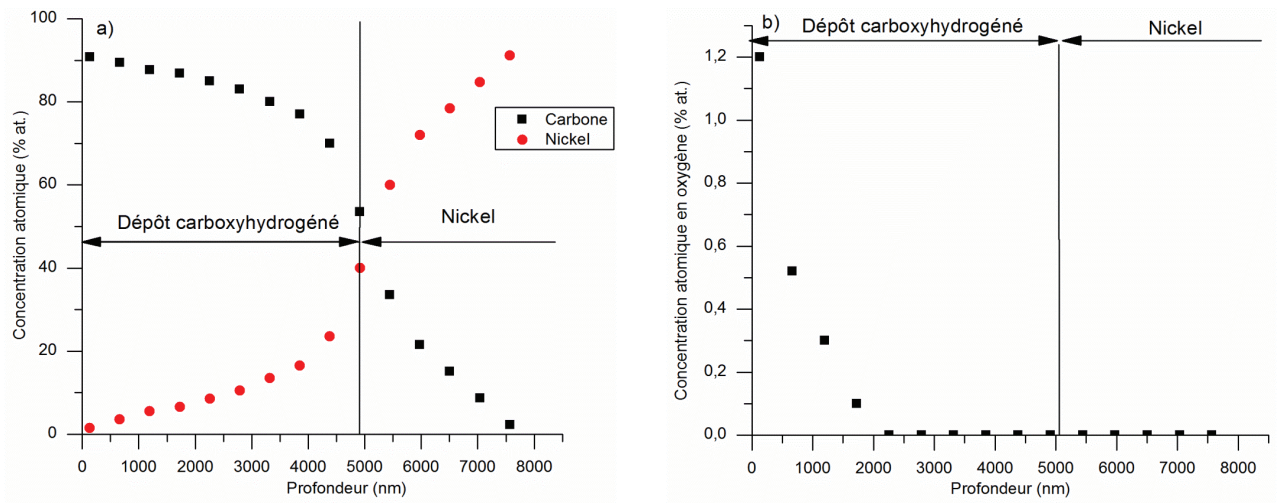


Figure 5 - 30 : Profils de concentration (a) du carbone, du nickel et (b) de l'oxygène dans les dépôts carboxyhydrogénés formés sur une feuille de nickel.

Cette figure montre que l'épaisseur du dépôt est approximativement égale à 5000 nm. Il est principalement constitué de carbone à une concentration maximale égale à 91 %at. Outre la présence de nickel sur toute l'épaisseur du dépôt, on note la présence d'oxygène en faible concentration (1,2 % at.) à

la surface du dépôt. Cet oxygène provient probablement de l'oxydation du dépôt par l'air qui s'est produite entre la synthèse et l'analyse NBS.

5. Etude de la structure des dépôts carboxyhydrogénés

L'analyse par microspectrométrie Raman des dépôts carboxyhydrogénés a été réalisée par J-N. Rouzaud et D. Deldicque. La Figure 5 - 31 représente l'un des spectres Raman obtenu sur ce type de dépôt, ainsi que la déconvolution réalisée.

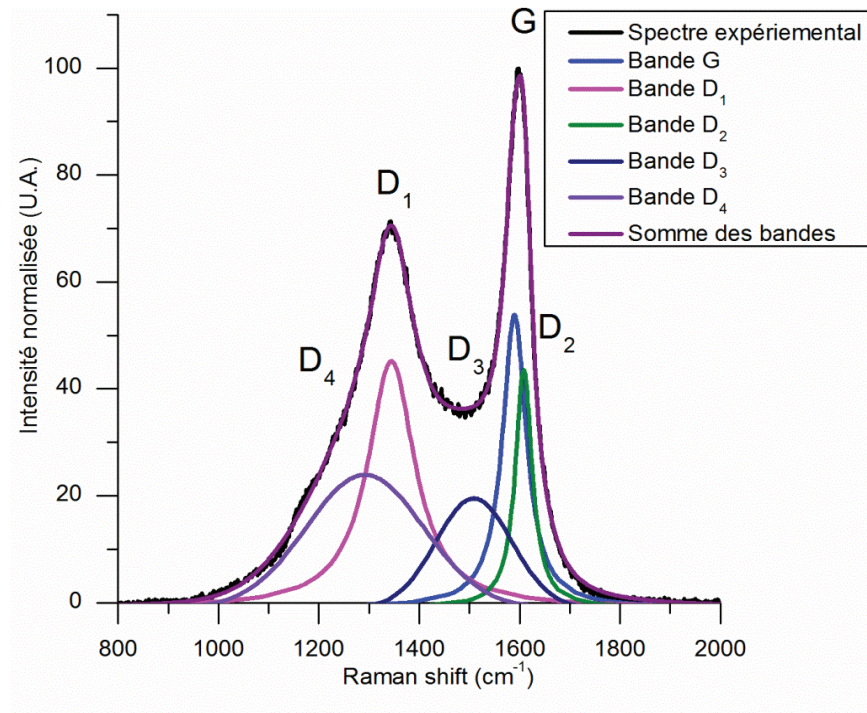


Figure 5 - 31: Spectre Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) expérimental des dépôts carboxyhydrogénés et déconvolution en différentes bandes de graphitisation (bande G) et de défauts (bandes D₁, D₂, D₃ et D₄).

Nous observons que le spectre Raman des dépôts carboxyhydrogénés se caractérise par une bande de graphitisation G et plusieurs bandes de défauts (D₁, D₂, D₃ et D₄). Dans la littérature, la bande D₄, située approximativement à 1200 cm⁻¹, a été attribuée aux liaisons sp²-sp³ ou aux vibrations des liaisons C-C et C=C dans des structures polyéniques [Dippel 1999; Sadezky 2005]. Ce spectre est caractéristique d'un matériau graphité désordonné et peut être comparé à celui obtenu par A. Sadesky et al. sur des suies [Sadezky 2005].

Nous constatons, de par la présence de bandes définies de façon relativement claire, que les dépôts obtenus se caractérisent par la présence de plans graphène comme cela a pu être observé sur les micrographies MET présentées précédemment. De plus, il est possible de déduire de ce spectre que les dépôts carboxyhydrogénés sont principalement composés de carbone et que la teneur en hydrogène est faible (aucun phénomène de fluorescence, engendré généralement par la présence d'hydrogène). Ceci vient confirmer les résultats obtenus lors des analyses ERDA et NBS présentées précédemment.

6. Conclusion

Au cours de cette étude, les dépôts carboxyhydrogénés ont été synthétisés à partir de la radiolyse du mélange CO_2/CH_4 à température élevée et en présence d'un catalyseur. Nous proposons que deux voies de synthèse puissent avoir lieu en parallèle :

- D'une part, la radiolyse du dioxyde de carbone et du méthane peut théoriquement apporter une part de l'énergie nécessaire à la dissociation du CH_4 et donc abaisser le seuil de température (de 800 °C à 500 °C) permettant le dépôt de carbone à la surface du catalyseur (relation 5-8 et 5-9).
- D'autre part, la radiolyse du dioxyde de carbone et du méthane entraîne la production de composés gazeux carbonés dont certains se décomposent dès 500 °C (principalement les alcanes) et produisent ainsi des dépôts carbonés (relation 5-10). A ce stade de l'étude, il est difficile de dire quelle voie prend effectivement place dans la formation des dépôts carboxyhydrogénés dans les réacteurs UNGG.

III. Propriétés de dissolution dans l'eau des dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés

1. Propriété de dissolution des dépôts carboxydés

L'objectif de cette expérience est de déterminer le comportement des dépôts carboxydés au contact de l'eau afin d'étudier le comportement des radionucléides piégés dans les dépôts en cas de lixiviation. A cet effet, une plaque de verre a été placée dans la cellule d'irradiation sur laquelle nous avons obtenu un dépôt. La Figure 5 - 32 montre différentes photographies de la plaque de verre.

Tout d'abord, une gouttelette d'eau déminéralisée a été mise en contact du dépôt au milieu de la plaque de verre. Ceci est présenté sur la Figure 5 - 33. Nous avons constaté que le dépôt se dissolvait immédiatement. Une mesure du pH de la gouttelette après dissolution du dépôt ($\text{pH} = 3$) nous a montré que le dépôt carboxydé avait acidifié l'eau.



Figure 5 - 32 : Photographies de la plaque de verre avec le dépôt carboxydé.



Figure 5 - 33 : Photographies de la dilution du dépôt par une gouttelette d'eau déminéralisé.

Enfin, la plaquette de verre a été immergée dans de l'eau déminéralisée pendant un court instant de l'ordre d'une seconde. Cette expérience est illustrée sur la Figure 5 - 34. On constate que l'ensemble du dépôt immergé a été immédiatement dissous.



Figure 5 - 34 : Photographie de l'immersion de la plaque de verre dans de l'eau déminéralisée.

En conclusion, cette expérience a permis de montrer que le dépôt carboxydé obtenu par radiolyse du monoxyde de carbone pur est très soluble dans l'eau déminéralisée. De plus, les produits de dissolution du dépôt sont des acides faibles.

2. Propriété de dissolution des dépôts carboxyhydrogénés

Pour les mêmes raisons que précédemment, les dépôts carboxyhydrogénés synthétisés sur un support de nickel ont été introduits dans de l'eau déminéralisée. Constatant que la solubilisation du dépôt n'était pas immédiate, nous avons décidé de poursuivre l'immersion du dépôt durant deux semaines. La Figure 5 - 35 est une photographie du bécher contenant la feuille de nickel sur laquelle repose le dépôt immergé dans de l'eau déminéralisée après deux semaines ce qui a permis de montrer que les dépôts carboxyhydrogénés sont totalement insolubles dans l'eau déminéralisée. En complément, signalons que lors de la préparation nécessaire à l'analyse MET, les dépôts carboxyhydrogénés synthétisés sur HOPG ont été mis en contact avec de l'éthanol absolu sans dissolution apparente.

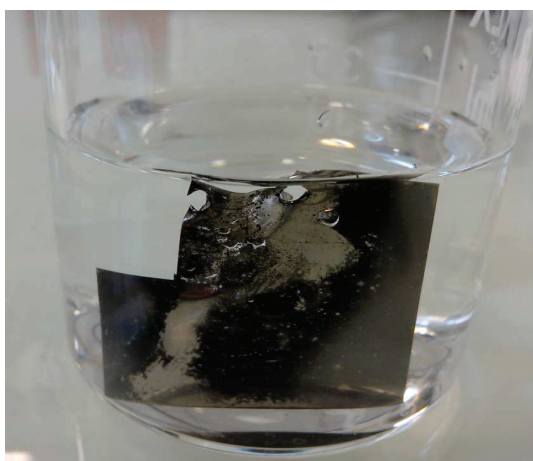


Figure 5 - 35 : Photographie du dépôt carboxyhydrogéné obtenu sur une feuille de nickel et immergé dans de l'eau déminéralisé durant deux semaines.

IV. Conclusion du chapitre

Nous avons essayé de synthétiser des dépôts carbonés analogues à ceux rencontrés dans les réacteurs UNGG :

- les dépôts carboxydés ont été obtenus par radiolyse de monoxyde de carbone avec un faisceau d'ions hélium de plusieurs MeV. Ce solide est composé de carbone (≈ 30 %at.), d'oxygène (≈ 20 %at.) et d'hydrogène. Il possède des propriétés hygroscopiques et se décompose dès 150 °C en libérant du dioxyde de carbone. Ces résultats nous permettent de conclure que les dépôts carboxydés sont labiles en réacteur et expliquent le fait qu'ils soient minoritaires dans les parties chaudes des réacteurs. Ce dépôt serait également très soluble lors du démantèlement et du stockage.
- les dépôts carboxyhydrogénés ont été formés par radiolyse d'un mélange de dioxyde de carbone et de méthane, en présence d'un support catalytique (métaux de transition, type nickel ou fer, ou carbone) chauffé à 500 °C. Ce solide est composé essentiellement de carbone à une teneur de 91 %at. Des traces d'oxygène ($\approx 1,2$ %at.) et d'hydrogène ($\approx 6,5$ %at.) à la surface des dépôts, et de métaux de transition (nanoparticules), sont également présentes. Les résultats obtenus confirment que ce type de dépôt pourrait se former préférentiellement sur les parties métalliques chaudes des réacteurs et également, en plus petite quantité, à la surface du graphite. Il ne se dissout pas dans l'eau déminéralisée et serait donc plus résistant en condition de démantèlement ou de stockage.

Par extrapolation, lors de la radiolyse du caloporteur, dans les centrales UNGG, la formation de dépôts carbonés peut entraîner l'incorporation d'atomes de carbone, d'hydrogène et de métaux de transition tel que le nickel et le fer. Des isotopes radioactifs de ces éléments (^{14}C , ^3H , ^{63}Ni , ^{55}Fe) étant présents dans le cœur du réacteur, ceux-ci peuvent donc se retrouver piégés au sein des dépôts carbonés. Au vue de ces résultats, les propriétés de dissolution de ces solides doivent donc être considérées pour le démantèlement sous eau des réacteurs UNGG et vis-à-vis du comportement à long terme en stockage des déchets graphités.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre des études sur la gestion des déchets graphités issus du démantèlement des centrales UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz). Ce démantèlement va générer une grande quantité de déchets graphités, de l'ordre de 23000 tonnes. La loi du 28 juin 2006 institue en France un programme de recherches incluant la mise en œuvre de solutions de stockage des déchets de Faible Activité à Vie Longue, notés FA-VL (notamment les déchets graphités et radifères). Cependant, des difficultés ont été rencontrées pour trouver un site de stockage à ces déchets. C'est pourquoi l'Etat, dans le cadre du Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs 2010-2012 (PNGMDR), a demandé à l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (Andra) d'élargir les options de leur gestion à long terme. Différents scénarii sont actuellement envisagés pour faire face aux contraintes liées à la présence de deux radionucléides principaux : le ^{14}C en raison de sa longue durée de vie et d'une activité initiale élevée, et le ^{36}Cl pour sa longue période et sa grande mobilité dans les matériaux argileux du milieu de stockage.

Dans ce contexte, et afin de définir le mode de stockage le plus sûr, il est nécessaire de consolider les inventaires radiologiques des graphites irradiés et de prévoir le comportement des radionucléides à long terme, notamment lors de la resaturation en eau du site de stockage. Pour cela, il est nécessaire de disposer de données liées à leur localisation et leur spéciation dans le graphite. Ces informations seront également utiles pour orienter les recherches sur les procédés de décontamination des déchets de graphite.

L'objectif de la thèse était donc de mettre en œuvre des études expérimentales permettant de simuler et d'évaluer l'impact de la température, de l'irradiation du graphite et de la radiolyse à l'interface graphite/gaz (corrosion radiolytique et formation de dépôts carbonés) sur le comportement du ^{36}Cl . L'utilisation de l'implantation ionique du ^{37}Cl dans des échantillons de graphite inactif issus essentiellement de l'empilement de SLA2 a permis de simuler la présence de ^{36}Cl déplacé de son site structural en s'affranchissant des contraintes liées à l'utilisation de graphite irradié.

L'étude des effets de la température a confirmé que le mécanisme de migration principal du chlore est le relâchement au travers des porosités du graphite nucléaire. Le mode de relâchement dépend de l'état de structure initial du graphite, qui dans le cadre de notre étude est lié à la concentration en chlore. Pour un graphite faiblement déstructuré, le relâchement suit les étapes de graphitisation progressive du graphite. Au contraire dans le cas d'un graphite fortement déstructuré, le chlore est relâché en même temps que le graphite se réordonne sans jamais atteindre l'état de structure initial. Le relâchement du chlore a lieu en plusieurs étapes ayant des cinétiques différentes.

- Dans le cas d'un graphite faiblement déstructuré, en dessous de 1100 °C environ, on distingue deux étapes principales. Une première étape très rapide qui mobilise essentiellement du chlore accessible situé proche des porosités. Une deuxième étape beaucoup plus lente qui mobilise toujours un chlore situé à la surface des cristallites (ou domaines cohérents). Cependant, le relâchement du chlore se stabilise entre 30 et 35 % à partir de 600°C pour les durées de recuit de plusieurs dizaines d'heures. Pour le relâcher totalement, il faut atteindre des températures de l'ordre 1200 °C, ce qui permet de dépiéger le chlore lié situé à l'intérieur des cristallites.

- Dans le cas d'un échantillon fortement déstructuré, le relâchement de chlore est progressif entre 500 °C et 1300 °C, température à laquelle il est totalement relâché. Il est intéressant de noter qu'à la température maximum atteinte en réacteur (500°C), le chlore n'est pas mobile.

Parallèlement, nous avons étudié le comportement du chlore en irradiant le graphite avec des ions de différentes natures et différentes énergies. Les conditions d'irradiation ont été choisies de façon à étudier, de manière couplée ou découplée, les effets des excitations électroniques et des dégâts balistiques responsables de l'endommagement du graphite afin d'en tirer des conclusions sur le comportement du chlore dans le graphite en réacteur. L'étude la plus complète qui permet de comparer les effets respectifs des différents régimes d'irradiation a été réalisée pour les échantillons faiblement déstructurés.

- Les irradiations aux ions hélium ont permis de simuler les effets des faibles valeurs d'excitations électroniques (S_e dans la gamme 135-400 keV/ μ m). Elles n'ont pas permis d'augmenter significativement le relâchement en chlore par rapport aux effets de la température seule et ne semblent pas avoir altéré la structure initiale du graphite implanté.

- Les irradiations à très fortes valeurs d'excitations électroniques (S_e égal à 13 MeV/ μ m) conduisent à un relâchement du chlore important dès la température ambiante (20 %). A partir de 400 °C, le relâchement redevient comparable à celui mesuré en régime thermique pur.

- Un résultat majeur de notre étude montre que l'irradiation en régime mixte (S_e compris entre 400 et 600 keV/ μ m et dégâts balistiques autour de 1 dpa), favorise le relâchement du chlore aux températures de fonctionnement du réacteur. Au-delà de 500°C, le taux de relâchement se maintient à une valeur supérieure de 10 % environ à celui du régime thermique pur.

L'étude des effets couplés et découplés de la radiolyse du gaz et de l'irradiation du graphite chauffé a été réalisée en utilisant un faisceau d'ions hélium ou des photons gamma. Avec un faisceau d'hélium, nous avons montré que les taux de relâchement de chlore étaient du même ordre que ceux mesurés sous l'effet de la température seule. Par ailleurs, les espèces formées au cours de la radiolyse sont les mêmes quelle que soit la configuration de l'irradiation. Avec des rayonnements gamma, nous avons montré que la radiolyse n'avait pas d'effet sur la mobilité du chlore.

D'autre part, les études de spéciation du chlore natif permettent de conclure que les oxychlorures sont labiles sous irradiation et en température et que la forme chimique la plus stable est le chlore organique.

Finalement, nous avons synthétisé des analogues aux dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés rencontrés dans les réacteurs UNGG. Nous avons montré que les dépôts carboxydés étaient labiles en température et très solubles dans l'eau. Quant aux dépôts carboxyhydrogénés, leur formation est catalysée par la présence de métaux de transition (Fe, Ni...). Ils sont thermiquement résistants ce qui permet de supposer que ce type de composés est majoritairement présent en réacteur. De plus, ils sont susceptibles d'avoir piégé des isotopes radioactifs tels que ^{14}C , ^3H , ^{63}Ni , ^{55}Fe . Comme ces dépôts ne se dissolvent pas dans l'eau, ils doivent être considérés pour le démantèlement sous eau et vis-à-vis du comportement à long terme en stockage des graphites irradiés.

En extrapolant aux déchets graphités, nos études sur les effets comparatifs de la température et de l'irradiation montrent que la température tend à appauvrir l'inventaire en chlore 36 des graphites irradiés et que l'irradiation en régime mixte, tel qu'elle a lieu dans les réacteurs UNGG, renforce cet effet d'appauvrissement.

Pour compléter cette étude des effets conjoints de l'irradiation et de la température, et permettre une meilleure compréhension des mécanismes de migration du chlore en réacteur, il serait intéressant d'irradier les échantillons de graphite à la fois dans des régimes mixtes et avec des valeurs de S_e plus élevées. Certaines expériences sont déjà prévues en 2014. Il serait également intéressant de mener ces

études sur des graphites modèles de type HOPG en suivant in-situ les modifications de structures par spectroscopie Raman, ce qui permettrait de mieux décrire les mécanismes mis en jeu.

Liste des figures

Figure 1 - 1 : Centrale nucléaire de Chinon A1.....	17
Figure 1 - 2 : Cartographie des réacteurs UNGG d'EDF.....	18
Figure 1 - 3 : Spectre de Maxwell : Spectre énergétique des neutrons prompts émis lors de la fission de l'uranium [Reuss 2003].....	19
Figure 1 - 4 : Sections efficaces de fission induites par des neutrons sur $l^{235}\text{U}$, $l^{238}\text{U}$ et le ^{239}Pu	20
Figure 1 - 5 : Schéma de la réaction de fission nucléaire en chaîne sur $l^{235}\text{U}$	21
Figure 1 - 6 : Evolution de la section efficace de diffusion de l'hydrogène, du deutérium et du carbone en fonction de l'énergie des neutrons [Reuss 2003]	22
Figure 1 - 7 : Schéma de fonctionnement d'un réacteur UNGG.....	24
Figure 1 - 8 : Chemise de graphite [EDF].....	25
Figure 1 - 9 : Empilement de briques de graphite [EDF].....	25
Figure 1 - 10 : Structure cristalline du graphite hexagonal vue de côté et vue de dessus.	27
Figure 1 - 11 : Structure cristalline du graphite rhomboédrique.	28
Figure 1 - 12 : Microstructures du coke isotrope [Cornuault 1981].....	29
Figure 1 - 13 : Microstructure du coke à aiguille [Cornuault 1981].	29
Figure 1 - 14 : Synthèse du graphite nucléaire [Bonal 2006].	30
Figure 1 - 15 : Evolution de la structure du carbone au cours de la cuisson et de la graphitisation [Rouzaud 1983].....	31
Figure 1 - 16 : Structure du graphite nucléaire [Bonal 2006].	33
Figure 1 - 17 : Corrélation entre porosité et densité du graphite nucléaire d'empilement de G2 [Comte 2010].	34
Figure 1 - 18 : Distribution du diamètre des pores en relation avec le volume de la porosité pour 5 échantillons d'empilement de G2 vierge similaires [Petit 2011].	35
Figure 1 - 19 : Distribution du diamètre des pores en relation avec le volume de la porosité pour un échantillon d'empilement de SLA2 [Comte 2013].	36
Figure 1 - 20 : Classification et mode de gestion à long terme actuellement pratiqués et envisagés en France selon les catégories de déchets radioactifs [Andra 2013].	39
Figure 1 - 21 : Evolution de l'activité des principaux radionucléides présents dans l'ensemble des déchets graphités (NB : les inventaires indiqués ne sont pas à jour) [Andra 2013].....	41
Figure 1 - 22 : Schéma de décroissance du ^{36}Cl [NIST 2013].	42
Figure 1 - 23 : Fermeture de microporosité du graphite à 800°C [Jones 2010].....	44
Figure 1 - 24 : Cinétique d'oxydation du graphite par O_2 mesurée par thermogravimétrie en fonction de la température d'oxydation [Bonal 2006].....	45
Figure 1 - 25 : Schéma d'une cascade de collision engendrant des lacunes et des déplacements d'atomes dans le graphite nucléaire [AIEA 2000].....	48
Figure 1 - 26 : Vue schématique des défauts structuraux induits par chocs neutroniques dans le graphite et leurs agglomérations avec l'augmentation du flux neutronique [Kelly 1982].....	49
Figure 1 - 27 : G(-C) en fonction de la concentration en méthane à 350 °C [Blanchard 1971].....	60
Figure 1 - 28 : Taux d'oxydation du graphite en fonction de la teneur en méthane pour différents pourcentages de monoxyde de carbone [Blanchard 2000; Blanchard 2000].....	61
Figure 1 - 29 : Consommation de carbone G(-C) en fonction de la température en présence de 700 vpm de méthane [Blanchard 1971].....	61

Figure 1 - 30 : Structures des dépôts formés sur un métal en fonction de la température [Baker 1980].	62
Figure 1 - 31 : Cartographie SIMS du ^{35}Cl constitutif pour un échantillon de graphite nucléaire vierge [Vaudey 2010].	66
Figure 1 - 32 : Cartographie SIMS du ^{35}Cl constitutif pour des échantillons de graphite nucléaire irradiés de SLA2 (a) et de G2 (b) [Comte 2013].	67
Figure 1 - 33 : Cartographie 3D de la répartition de chlore 35 dans un échantillon de graphite irradié SLA2 [Comte 2013].	67
Figure 1 - 34 : Représentation schématique de la localisation et de la spéciation du chlore constitutif dans un graphite nucléaire vierge [Vaudey 2010].	68
Figure 1 - 35 : Taux de lixiviation du ^{36}Cl en fonction de la température du graphite au cours du fonctionnement en réacteur pour des échantillons de graphite irradiés issus du réacteur G2 [Comte 2013].	71
Figure 2 - 1 : Schéma du protocole expérimental pour l'étude du comportement thermique du chlore.	76
Figure 2 - 2 : Schéma présentant les orientations XY et Z des grains des échantillons de graphite d'empilement de SLA2 [Vaudey 2010].	77
Figure 2 - 3 : Appareil de découpe du graphite (IsoMet 1000, Buehler®).	77
Figure 2 - 4 : Dispositif de recuit comprenant le four tubulaire Pekly®.	79
Figure 2 - 5 : Dispositif de recuit sous vide comprenant a) le four tubulaire, b) le système de pompage sous vide et c) le tube en silice.	80
Figure 2 - 6 : Simulation par SRIM 2010 [Ziegler 1985] du profil de ^{37}Cl implanté et du profil de déplacements par atome induit par l'implantation (250 keV) dans une matrice de carbone de masse volumique égale à : (a) $1,68 \text{ g.cm}^{-3}$. (b) $2,27 \text{ g.cm}^{-3}$.	82
Figure 2 - 7 : Dispositif de recuit utilisant le four tubulaire de marque Thermolyne.	84
Figure 2 - 8 : Système de recuit à circulation d'argon (à gauche) comprenant le four tubulaire Thermolyne Furnace 21 100 (au milieu) et la bouteille d'argon B50 (à droite).	84
Figure 2 - 9 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) d'échantillons de graphite issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 vierge, implantés (fF) et (FF).	87
Figure 2 - 10 : Spectre Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) d'un échantillon de graphite nucléaire tel qu'implanté (fF) déconvolué selon la méthode de A. Sadesky et al. [Sadezky 2005].	88
Figure 2 - 11 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon vierge poli (a) x100, (b) x 12 000.	90
Figure 2 - 12 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface des échantillons tel qu'implanté (fF). (a) x 100, (b) x 10000, (c) x 25000, (d) x 40000.	91
Figure 2 - 13 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface des échantillons tel qu'implanté (FF). (a) x 100, (b) x 10000, (c et d) x 40000.	92
Figure 2 - 14 : Acquisition par SIMS, avec une source O_2 , des signaux de ^{12}C , ^{13}C , $^{12}\text{C}_3$, ^{35}Cl et ^{37}Cl sur un échantillon de graphite.	93
Figure 2 - 15 : Protocole de conversion du chronogramme expérimental en profil de concentration.	94
Figure 2 - 16 : Vue 3D (logiciel Mountain) de la zone abrasée par l'analyse SIMS sur du graphite nucléaire.	95
Figure 2 - 17 : Profil 2D moyen de la zone abrasée par l'analyse SIMS sur du graphite nucléaire.	95
Figure 2 - 18 : Exemple de profil moyen de concentration en ^{37}Cl obtenu sur un échantillon (fF) de graphite nucléaire.	96

Figure 2 - 19 : Spectre RBS (He^+ , 2 MeV) obtenu sur un échantillon (FF) de graphite SLA2.	97
Figure 2 - 20 : Spectres RBS ($^4\text{He}^+$, 2 MeV) expérimental et simulé par SIMNRA.....	98
Figure 2 - 21 : Exemple de profil de concentration en chlore en fonction de la profondeur obtenu sur un échantillon (FF) (ajustement par SIMNRA).....	99
Figure 2 - 22 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, sur des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (ff) et recuits à 200 °C, 400 °C et 600 °C pendant 8 h, 30 h et 50 h.	100
Figure 2 - 23 : Relâchement de ^{37}Cl en fonction du temps de recuit pour des températures égales à 200 °C, 400 °C et 600 °C. Les courbes en pointillés permettent de guider l'œil.	102
Figure 2 - 24 : Evolution du logarithme népérien du rapport C_T/C_0 en fonction de la durée des recuits pour des températures égales à 200 °C, 400 °C et 600 °C.	103
Figure 2 - 25 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de SLA2 vierge, « tel qu'implanté » et recuits pendant 8 h à 200 °C, 400 °C et 600 °C.....	105
Figure 2 - 26 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) d'échantillons (ff) recuits sous atmosphère inerte à 400 °C pendant 8 h, 30 h et 50 h.....	106
Figure 2 - 27 : FWHM G et I_{D1}/I_G en fonction de la température et du temps de recuit. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes associées.	107
Figure 2 - 28 : Taille des cristallites en fonction de la température et du temps de recuit calculé par la relation de (2-1) [Pimenta 2006]. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes associées.	108
Figure 2 - 29 : Taille des cristallites en fonction de la température et du temps de recuit calculé par la relation (2-2) [Maslova 2012]. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes associées.....	108
Figure 2 - 30 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (ff) et recuits à 900 °C et 1100 °C pendant 8 h, 30 h et 50 h.....	110
Figure 2 - 31 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (ff) et recuits à 1300 °C, 1450 °C et 1600 °C pendant 8 h.	111
Figure 2 - 32 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de l'échantillon (ff) et traités thermiquement à 1600°C pendant 8 h sous flux d'hélium.	113
Figure 2 - 33 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) d'échantillons implantés (ff) recuits sous atmosphère inerte entre 900 °C et 1600 °C pendant 8 h.....	114
Figure 2 - 34 : Profils de concentration du chlore, obtenus par RBS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (FF) et recuits à 250 °C, 500 °C, 800 °C, 1000 °C, 1300 °C, 1450 °C et 1600 °C pendant 8 h. Les courbes en trait plein permettent de guider l'œil.	115
Figure 2 - 35 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de l'échantillon (FF) et recuit à 1600°C pendant 8 h.	117
Figure 2 - 36 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) d'échantillons (FF) de graphite tel qu'implanté et recuits sous atmosphère inerte dans une gamme de températures comprises entre 250 °C et 1600 °C pendant 8 h.	118
Figure 2 - 37 : Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction du rapport des intensités des bandes D_1 et G pour des échantillons (ff) (en noir) et (FF) (en bleu) recuits pendant 8 h. Les droites rouges en trait plein et en tiretés proviennent des travaux de M.R. Ammar et al. [Ammar 2013].....	119

<i>Figure 2 - 38 : Evolution du pourcentage de relâchement en ^{37}Cl en fonction de la température du traitement thermique pour des recuits de 4 h et 8 h et pour des échantillons (fF) [Rouzaud 1983; Vaudey 2010]. La courbe en pointillé permet de guider l'œil.....</i>	<i>120</i>
<i>Figure 2 - 39 : Localisations des atomes de chlore dans le graphite nucléaire (Site 1 et 2), inspiré par le modèle de transport de l'hydrogène dans les matériaux graphités proposé par H. Atsumi et al. [Atsumi 2011].....</i>	<i>121</i>
<i>Figure 2 - 40 : Evolution du pourcentage de relâchement en ^{37}Cl en fonction de la température du traitement thermique pour des recuits et pour des échantillons (fF) et (FF). Les courbes en tiretés, correspondant aux domaines d'incertitudes des relâchements des échantillons (fF) et (FF) en fonction de la température, permettent de guider l'œil.....</i>	<i>121</i>
<i>Figure 2 - 41 : Evolution de la hauteur de la bande D_3 et du relâchement en fonction de la température de recuit pour des échantillons (fF). Les courbes en trait plein permettent de guider l'œil.</i>	<i>122</i>
<i>Figure 2 - 42 : Evolution de la hauteur de la bande D_3 et du relâchement en fonction de la température de recuit pour des échantillons (FF). Les courbes en trait plein permettent de guider l'œil.....</i>	<i>122</i>
 <i>Figure 3 - 1 : Comparaison des valeurs des pouvoirs d'arrêts électroniques, exprimées en keV/μm, du graphite pour les différents types de faisceaux d'ions utilisés pour l'étude du comportement du chlore sous irradiation avec celles rencontrées dans le cœur des réacteurs UNGG et celle du seuil de création de trace dans l'HOPG [Liu 2006; Lehtinen 2011].</i>	<i>126</i>
<i>Figure 3 - 2 : Comparaison des valeurs des déplacements par atome dans la zone implantée en chlore, exprimées en dpa, pour les différents types de faisceaux d'ions utilisés pour l'étude du comportement du chlore sous irradiation avec celles rencontrées dans le cœur des réacteurs UNGG [Bonal 2006; Vaudey 2010].....</i>	<i>127</i>
<i>Figure 3 - 3 : Schéma du protocole expérimental pour l'étude des effets des excitations électroniques sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire dans les réacteurs UNGG.....</i>	<i>128</i>
<i>Figure 3 - 4 : Schéma de la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff de l'IPNL.....</i>	<i>129</i>
<i>Figure 3 - 5 : Schéma de la cellule d'irradiation utilisé sur la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff de l'IPNL.</i>	<i>129</i>
<i>Figure 3 - 6 : Evolution des pouvoirs d'arrêt du graphite pour des ions hélium en fonction de leur énergie [Ziegler 1985].</i>	<i>130</i>
<i>Figure 3 - 7 : Evolution des pouvoirs d'arrêt du graphite pour des ions hélium de 900 keV en fonction de la profondeur [Ziegler 1985].</i>	<i>131</i>
<i>Figure 3 - 8 : Evolution des pouvoirs d'arrêt du graphite pour des ions hélium de 7,5 MeV en fonction de la profondeur [Ziegler 1985].</i>	<i>132</i>
<i>Figure 3 - 9 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl, obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (fF) et irradiés à température ambiante et à 500 °C avec des faisceaux d'ions hélium d'énergie respective 900 keV et 7,5 MeV.....</i>	<i>133</i>
<i>Figure 3 - 10 : Comparaison du relâchement en ^{37}Cl pour des échantillons (fF) non irradiés (traitement thermique 8 h) et irradiés avec un faisceau d'ions hélium en fonction de la température. La courbe en pointillés permet de guider l'œil.....</i>	<i>135</i>
<i>Figure 3 - 11 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon tel qu'implanté (fF) et de celle de l'échantillon irradié à température ambiante avec un faisceau d'ions hélium d'une énergie de 900 keV. (a) tel qu'implanté (fF) x 40000, (b) irradié x 5000, (c) irradié x 20000, (d) irradié x 40000.</i>	<i>136</i>
<i>Figure 3 - 12 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon tel qu'implanté (fF) et de celle de l'échantillon irradié à 500 °C avec un faisceau d'ions hélium d'une</i>	

énergie de 900 keV. (a) tel qu'implanté (fF) x 40000, (b) irradié x 5000, (c) irradié x 20000, (d) irradié x 40000.....	137
Figure 3 - 13 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon tel qu'implanté (fF) et de celle de l'échantillon irradié à 500 °C avec un faisceau d'ions hélium d'une énergie de 7,5 MeV. (a) tel qu'implanté (fF) x 40000, (b) irradié x 5000, (c) irradié x 20000.....	138
Figure 3 - 14 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 785 nm) des échantillons (fF) de graphite nucléaire issus de l'empilement de SLA2 irradiés à 500 °C avec des faisceaux d'ions hélium d'énergie respective 900 keV et 7,5 MeV.....	139
Figure 3 - 15 : Schéma du protocole expérimental pour l'étude des effets des excitations électroniques et des ionisations avec un pouvoir d'arrêt électronique très élevé.....	140
Figure 3 - 16 : Schéma de la cellule d'irradiation et photo du porte-échantillon [Gutierrez 2011].	141
Figure 3 - 17 : Evolution des pouvoirs d'arrêt du graphite pour des ions iode de 200 MeV en fonction de la profondeur [Ziegler 1985].	142
Figure 3 - 18 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de SLA2 tel qu'implanté (fF) et irradié à température ambiante, 250 °C, 500 °C et 800 °C avec un faisceau d'ions iode d'une énergie de 200 MeV.....	143
Figure 3 - 19 : Profils de concentration du chlore,obtenus par RBS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de SLA2 tel qu'implanté (FF) et irradiés à 50 °C, 250 °C, 800 °C et 1000 °C avec un faisceau d'ions iode de 200 MeV.....	144
Figure 3 - 20 : Comparaison du relâchement en ^{37}Cl pour des échantillons (fF) non irradiés (traitement thermique 8 h) et irradiés avec un faisceau d'ions iode en fonction de la température. Les courbes en pointillés permettent de guider l'œil.....	145
Figure 3 - 21 : Comparaison du relâchement en ^{37}Cl pour des échantillons (FF) non irradiés (traitement thermique 8 h) et irradiés avec un faisceau d'ions iode en fonction de la température. Les courbes en pointillés permettent de guider l'œil.....	146
Figure 3 - 22 : Images de l'échantillon (FF) irradié à 1000 °C prises au microscope optique (a) x 5 et (b) x 20.....	148
Figure 3 - 23 : Représentation de l'irradiation aux ions en fonction de l'orientation des cristallites.....	149
Figure 3 - 24 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon tel qu'implanté (FF) et irradié à 1000 °C avec un faisceau d'ions iode de 200 MeV. (a) tel qu'implanté (FF) x 10000, (b) irradié x 10000, (c) irradié x 10000, (d) irradié x 40000.	150
Figure 3 - 25 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de la surface d'un échantillon tel qu'implanté (fF) et irradié à 800 °C avec un faisceau d'ions iode de 200 MeV. (a) tel qu'implanté (fF) x 10000, (b) irradié x 2500, (c) irradié x 10000, (d) irradié x 40000.	152
Figure 3 - 26 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) des échantillons (fF) de graphite nucléaire vierge et irradiés à différentes températures avec un faisceau d'ions iode.....	153
Figure 3 - 27 : Evolution de la hauteur de la bande D ₃ et du relâchement en fonction de la température d'irradiation pour des échantillons (fF). Les courbes en très plein permettent de guider l'œil.....	154
Figure 3 - 28 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 785 nm) d'échantillons (FF) irradiés par des ions iode à une température de 1000°C.....	155
Figure 3 - 29 : Schéma du protocole expérimental pour l'étude des effets des dégâts balistiques et des excitations électroniques sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire.....	157
Figure 3 - 30 : Evolution des pouvoirs d'arrêt du graphite pour des ions carbone de 400 keV en fonction de la profondeur [Ziegler 1985].	158
Figure 3 - 31: Simulation par SRIM 2010 des profils de concentration du chlore et du carbone induit par l'irradiation (^{12}C de 400 keV ; 5×10^{16} at.cm ⁻²) dans une matrice de carbone [Ziegler 1985].....	159
Figure 3 - 32: Simulation par SRIM 2010, des profils de concentration du chlore et de défauts induit par l'irradiation (^{12}C de 400 keV ; 5×10^{16} at.cm ⁻²) dans une matrice de carbone [Ziegler 1985].....	159

Figure 3 - 33 : Pulvérisation de la surface d'une matrice de carbone provoquée par l'irradiation aux ions carbone avec une énergie incidente de 400 keV [Ziegler 1985].	160
Figure 3 - 34 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de SLA2 tel qu'implanté (fF) et irradiés par un faisceau d'ions carbone de 400 keV à 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C et 600 °C.	161
Figure 3 - 35 : Comparaison du relâchement en ^{37}Cl pour des échantillons (fF) non irradiés (traitement thermique 8 h) et irradiés avec un faisceau d'ions carbone en fonction de la température. Les courbes en pointillés permettent de guider l'œil.	164
Figure 3 - 36 : Interface de l'échantillon de graphite implanté en ^{37}Cl : zone irradiée / zone non-irradiée (microscope optique x5).	165
Figure 3 - 37 : Spectres Raman obtenu sur la zone irradiée des échantillons (fF) de l'empilement de SLA2 irradiés par un faisceau d'ions carbone de 400 keV. (a) à 100 °C, 200 °C, 300 °C avec un laser d'une longueur d'onde de 785 nm ; (b) à 400 °C, 500 °C et 600 °C avec un laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm.	165
Figure 3 - 38 : Comparaison du relâchement en ^{37}Cl pour des échantillons (fF) non irradiés (traitement thermique 8 h) et irradiés avec un faisceau d'ions carbone et un faisceau d'ion iode en fonction de la température. Les courbes en traits pleins permettent de guider l'œil.	167
Figure 3 - 39 : Evolution de la hauteur de la bande D ₃ pour des échantillons (fF) non irradiés (traitement thermique 8 h) et irradiés avec un faisceau d'ions carbone et un faisceau d'ion iode en fonction de la température. Les courbes en traits pleins et en pointillés permettent de guider l'œil.	167
Figure 4 - 1 : Schéma du protocole expérimental mis en place pour étudier les effets de la radiolyse sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire.	172
Figure 4 - 2 : Schéma de la cellule d'irradiation modifiée.	175
Figure 4 - 3 : Coupe transversale de la cellule d'irradiation et représentation du parcours des particules hélium dans le mélange gazeux à 1,5 bar, obtenue à l'aide du logiciel Moritz.	176
Figure 4 - 4 : Evolution de la concentration de dihydrogène, de méthane et de monoxyde de carbone dans le mélange gazeux en fonction de la dose déposée au cours de la radiolyse en l'absence d'échantillons.	179
Figure 4 - 5 : Evolution de la concentration de dihydrogène, de méthane et de monoxyde de carbone dans le mélange gazeux en fonction de la dose déposée au cours de la radiolyse en présence d'échantillons chauffés.	180
Figure 4 - 6 : Profils moyens de concentration du ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (fF), chauffé à 500 °C et mis au contact du mélange gazeux radiolysé.	181
Figure 4 - 7 : Relâchement en chlore implanté en fonction de la dose déposée dans le gaz.	183
Figure 4 - 8 : Profils de concentration du chlore, obtenus par RBS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de G2 tel qu'implanté (FF) après radiolyse du gaz à 3 MGy et 6 MGy, à température ambiante.	184
Figure 4 - 9 : Profils de concentration du chlore, obtenus par RBS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de G2 tel qu'implanté (FF) après radiolyse du gaz à 3 MGy, 6 MGy, 9 MGy et 20 MGy, à 200 °C.	185
Figure 4 - 10 : Spectres Raman (laser d'une longueur d'onde de 785 nm) d'échantillons (fF) chauffés à 500 °C en présence du mélange gazeux radiolysé à 5 MGy, 10 MGy et 18 MGy.	186
Figure 4 - 11 : Schéma du protocole expérimental mis en place pour étudier les effets de la radiolyse du gaz et de l'irradiation du graphite par un faisceau d'ions hélium sur le comportement du chlore.	187
Figure 4 - 12 : Configuration « $(dE/dx)_{\text{elec. max}}$ » - illustration du parcours des ions et des pouvoirs d'arrêt du graphite et du gaz [Ziegler 1985].	188

Figure 4 - 13 : Configuration « Pic de Bragg » - illustration du parcours des ions et des pouvoirs d'arrêt du graphite et du gaz [Ziegler 1985].	188
Figure 4 - 14 : Evolution de la concentration du dihydrogène en fonction de la dose déposée pour les expériences de radiolyse du gaz en présence d'un échantillon de graphite chauffé à 500 °C (en bleu) et pour les expériences de couplage entre radiolyse du gaz et irradiation du graphite (en rouge et noir). La courbe en tirets permet de guider l'œil.	190
Figure 4 - 15 : Evolution de la concentration du monoxyde de carbone en fonction de la dose déposée pour les expériences de radiolyse du gaz en présence d'un échantillon de graphite chauffé à 500 °C (en bleu) et pour les expériences de couplage entre radiolyse du gaz et irradiation du graphite (en rouge et noir). La courbe en tirets permet de guider l'œil.	191
Figure 4 - 16 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (fF), irradiés et mis en présence du gaz radiolysé.	192
Figure 4 - 17 : Profils de concentration du chlore, obtenus par RBS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (FF), irradiés et mis en présence du gaz radiolysé.	192
Figure 4 - 18 : Comparaison du relâchement en ^{37}Cl pour des échantillons (fF) non irradiés (traitement thermique 8 h à 500 °C) et irradiés et mis en présence du gaz radiolysé en fonction de la dose déposée.	194
Figure 4 - 19 : Schéma du protocole expérimental pour l'étude des effets de la radiolyse gamma sur le comportement du chlore.	195
Figure 4 - 20 : Evolution des concentrations en H_2 , CH_4 et CO en fonction de la dose déposée.	198
Figure 4 - 21 : Evolution de la concentration en CO_2 et en O_2 en fonction de la dose déposée.	199
Figure 4 - 22 : Profils moyens de concentration en ^{37}Cl , obtenus par TOF-SIMS, pour des échantillons de graphite nucléaire issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 tel qu'implanté (fF) et irradiés par des photons gamma entre 1 et 5 MGy.	199
Figure 4 - 23 : Spectres XPS du pic 1s du carbone des échantillons fins (2 mm d'épaisseur) de graphite nucléaire irradié par des gammas.	200
Figure 4 - 24 : Spectres XPS du chlore 2p d'un échantillon de graphite nucléaire irradié par des photons gamma contenant a) uniquement du chlore organique et contenant b) du chlore sous forme organique et chlorure.	201
Figure 4 - 25 : Porosité des échantillons épais (2 cm d'épaisseur) avant et après irradiation.	206
Figure 4 - 26 : Evolution de la distribution du diamètre des pores en relation avec le volume de la porosité (porosimétrie mercure) en fonction de la dose déposée.	208
Figure 4 - 27 : Pourcentage relatif des pores de 2 500 nm et 20 000 nm de diamètre en fonction de la dose.	208
Figure 4 - 28 : Spectre Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) d'échantillons non implantés de graphite issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 et irradiés par des photons gamma avec une dose déposée comprise entre 1 MGy et 5 MGy.	209
Figure 4 - 29 : Rapport $I_{\text{D1}}/I_{\text{G}}$ et largeur à mi-hauteur de la bande G pour des échantillons non implantés issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 irradiés par des photons gamma avec une dose déposée comprise entre 1 MGy et 5 MGy. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes associées.	210
Figure 4 - 30 : Spectre Raman (laser d'une longueur d'onde de 514,5 nm) d'échantillons vierge et implantés (fF) de graphite issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 et irradiés par des photons gamma avec une dose déposée comprise entre 1 MGy et 5 MGy.	211
Figure 4 - 31 : Rapport $I_{\text{D1}}/I_{\text{G}}$ et largeur à mi-hauteur de la bande G pour des échantillons implantés (fF) issus de l'empilement de Saint-Laurent A2 irradiés par des photons gamma avec une dose déposée comprise entre 1 MGy et 5 MGy. Les barres d'erreurs représentent les incertitudes associées.	212

Figure 4 - 32 : Evolution de la concentration du méthane en fonction du type de radiolyse et de la dose déposée. Les courbes en pointillés permettent de guider l'œil.....	214
Figure 4 - 33 : Evolution de la concentration du dihydrogène en fonction du type de radiolyse et de la dose déposée. Les courbes en pointillés permettent de guider l'œil.....	216
Figure 4 - 34 : Evolution de la concentration du monoxyde de carbone en fonction du type de radiolyse et de la dose déposée.	218
Figure 5 - 1 : Structure du polymère de suboxyde de carbone [Smith 1963].....	222
Figure 5 - 2 : Spectre infrarouge du polymère de suboxyde de carbone pur [Blake 1963].....	222
Figure 5 - 3 : Schéma de la cellule d'irradiation dédiée à la synthèse de dépôts carbonés [Pichon 2006].	223
Figure 5 - 4 : Coupe transversale de la cellule d'irradiation dédiée aux dépôts carbonés et représentation du parcours des particules hélium pour une pression de 2 bars, obtenue à l'aide du logiciel Moritz. ...	224
Figure 5 - 5 : Masse de dépôts carboxydés en fonction de la dose déposée dans le monoxyde de carbone pur à une pression de 2 bars.	225
Figure 5 - 6 : Evolution de la concentration de CO ₂ en fonction de la dose déposée.....	226
Figure 5 - 7 : Spectre infrarouge du solide obtenu.	228
Figure 5 - 8 : Spectre infrarouge du solide obtenu après recuit à l'étuve à 150 °C pendant 7 h 30 min.....	229
Figure 5 - 9 : Photographie de l'échantillon et du dépôt (microscope optique x5).	230
Figure 5 - 10 : Spectres RBS (⁴ He ⁺ , 2 MeV) expérimental et simulé par SIMNRA du dépôt.	230
Figure 5 - 11 : Profils de concentration en oxygène et en carbone dans le dépôt.	231
Figure 5 - 12 : Spectre Simple Quantum du dépôt carboxyde.....	232
Figure 5 - 13 : Spectre Double Quantum du dépôt carboxyde et comparaison avec le spectre Simple Quantum.	233
Figure 5 - 14 : Spectre Triple Quantum du dépôt carboxyde et comparaison avec le spectre Simple Quantum.	234
Figure 5 - 15 : Schéma de la cellule d'irradiation utilisée pour la synthèse des dépôts carboxyhydrogénés en configuration (1), c'est-à-dire, radiolyse seul du gaz en présence de l'échantillon non irradié.	235
Figure 5 - 16 : Schéma de la cellule d'irradiation utilisée pour la synthèse des dépôts carboxyhydrogénés en configuration (2), c'est-à-dire, radiolyse du gaz et irradiation de l'échantillon.	236
Figure 5 - 17 : Dépôt formé sur la feuille de nickel non irradié.	236
Figure 5 - 18 : Dépôt formé sur la feuille de nickel irradié.	236
Figure 5 - 19 : Dépôts carboxyhydrogénés observés à la surface d'un HOPG après irradiation de la surface de l'échantillon et du gaz.	237
Figure 5 - 20 : Schéma illustrant la diffusion du carbone dans un catalyseur (ici le nickel) et la nucléation du graphène lors du réformage du méthane par le CO ₂ [Helveg 2011].	238
Figure 5 - 21 : Evolution de la concentration du CH ₄ et du CO ₂ en fonction de la dose déposée.....	240
Figure 5 - 22 : Evolution de la concentration du H ₂ en fonction de la dose déposée.	242
Figure 5 - 23 : Evolution des concentrations des différents composés gazeux en fonction de la dose déposée.....	243
Figure 5 - 24 : Micrographies MEB (électrons secondaires) des dépôts carboxyhydrogénés synthétisés sur un support nickel (a) x5000 ; b) x10 000), sur un support HOPG (c) x200 ; d) x12 000 ; e) x80000) et sur du graphite nucléaire SLA2 (f) x400 ; g) x2000 ;h) x8000) avec HV = 5 kV.....	244
Figure 5 - 25 : Micrographies MET des dépôts carboxyhydrogénés s'étant formés sur les différents supports chauffés à 500 °C (a) et b) feuille de nickel ; c) et d) HOPG) lors de la radiolyse du mélange CH ₄ /CO ₂	245

Figure 5 - 26 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) des dépôts carboxyhydrogénés s'étant formés sur l'HOPG – correspondances entre les sites de croissance des filaments et la présence de particules de fer.	246
Figure 5 - 27 : Micrographies MEB des dépôts carboxyhydrogénés s'étant formés sur le graphite nucléaire SLA2 (à gauche en mode « électrons secondaires » ; à droite en mode « électrons rétrodiffusés ») – correspondances entre les sites de croissance des filaments et la présence de particules de fer.....	246
Figure 5 - 28 : Spectres ERDA expérimental et simulé avec SIMNRA du depot carboxyhydrogéné (Energie $\text{He}^+ = 1,7 \text{ MeV}$, $\theta = 30^\circ$, épaisseur de l'écran de Mylar = $6,5 \mu\text{m}$).	247
Figure 5 - 29 : Spectres NBS expérimental et simulé par SIMNRA du dépôt carboxyhydrogéné obtenu avec un faisceau d'ions He^{2+} de $7,5 \text{ MeV}$ et un angle de détection de 172°	248
Figure 5 - 30 : Profils de concentration (a) du carbone, du nickel et (b) de l'oxygène dans les dépôts carboxyhydrogénés formés sur une feuille de nickel.	248
Figure 5 - 31: Spectre Raman (laser d'une longueur d'onde de $514,5 \text{ nm}$) expérimental des dépôts carboxyhydrogénés et déconvolution en différentes bandes de graphitisation (bande G) et de défauts (bandes D_1 , D_2 , D_3 et D_4).	249
Figure 5 - 32 : Photographies de la plaque de verre avec le dépôt carboxyde.	251
Figure 5 - 33 : Photographies de la dilution du dépôt par une gouttelette d'eau déminéralisé.....	251
Figure 5 - 34 : Photographie de l'immersion de la plaque de verre dans de l'eau déminéralisée.	252
Figure 5 - 35 : Photographie du dépôt carboxyhydrogéné obtenu sur une feuille de nickel et immergé dans de l'eau déminéralisé durant deux semaines.	252

Liste des tableaux

Tableau 1 - 1 : Principales caractéristiques des réacteurs UNGG [Petit 2009].	26
Tableau 1 - 2 : Caractéristiques des graphites des réacteurs UNGG [Bonal 2002; Vaudey 2010].	32
Tableau 1 - 3 : Impuretés chimiques dans les graphites vierges d'empilement des réacteurs UNGG d'EDF [Brésard 2000].	37
Tableau 1 - 4 : Impuretés chimiques dans les graphites vierges de chemise de réacteurs UNGG d'EDF [Brésard 2000].	38
Tableau 1 - 5 : Voies de productions pour certains radionucléides présents dans le graphite [RN 2007; NIST 2013].	40
Tableau 1 - 6 : Comparaison de l'inventaire radiologique sur quelques radionucléides de l'empilement BU1 selon le MIP 2007 de l'ANDRA et l'inventaire déclaré par EDF CIDEN en 2008 (date de référence 2013) [Petit 2011].	40
Tableau 1 - 7 : Coefficient de dilatation linéaire moyen pour des graphites nucléaire et d'aciérie [Cornuault 1981].	43
Tableau 1 - 8 : Rendement radiolytique de consommation du CO_2	53
Tableau 1 - 9 : Mécanisme de radiolyse du CO_2 [Harteck 1955].	54
Tableau 1 - 10 : Rendements du procédé primaire de radiolyse du CO_2 [Willis 1976].	54
Tableau 1 - 11 : Constantes de réaction [Willis 1976].	55
Tableau 1 - 12 : Rendements du procédé primaire de radiolyse du CO [Willis 1976].	56
Tableau 1 - 13 : Synthèse des effets de la radiolyse des gaz du caloporteur.	58
Tableau 2 - 1 : Protocole de polissage des échantillons de graphite nucléaire.....	78
Tableau 2 - 2 : Résumé des conditions d'implantation en ^{37}Cl	83

Tableau 2 - 3 : Caractéristiques de chaque bande du spectre Raman d'un matériau graphitique utilisées pour une déconvolution[Sadezky 2005].....	88
Tableau 2 - 4 : Valeurs des différents paramètres (FWHM G, I_{D1}/I_G , L_a) mesurés sur les échantillons vierge et « tel qu'implanté ».....	89
Tableau 2 - 5 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur, du R_p et de l'aire des profils de concentration en ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implanté (fF) et recuits à 200 °C, 400 °C et 600 °C pendant 8 h, 30 h et 50 h.	101
Tableau 2 - 6 : Relâchement en ^{37}Cl en fonction de la température et du temps de recuit dans le cas d'échantillons d'empilement de SLA2 tel qu'implanté (fF) et recuits à 200 °C, 400 °C et 600 °C pendant 8 h, 30 h et 50 h.	102
Tableau 2 - 7 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM G) et du rapport I_{D1}/I_G en fonction de la température et du temps de recuit.....	108
Tableau 2 - 8 : Valeurs de la dimension des cristallites L_a , calculées par les relations (2-1) et (2-2), en fonction de la température et du temps de recuit.....	109
Tableau 2 - 9 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du parcours projeté R_p et de l'aire des profils de concentration en ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implanté (fF) et recuits à 900 °C, 1100 °C, 1300 °C, 1450 °C et 1600 °C pendant 8 h, 30 h et 50 h.	112
Tableau 2 - 10 : Relâchement en ^{37}Cl en fonction de la température et du temps de recuit dans le cas d'échantillons implantés (fF) et recuits à 900 °C, 1100 °C, 1300 °C, 1450 °C et 1600 °C pendant 8 h, 30 h et 50 h.	112
Tableau 2 - 11 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM G) et du rapport I_{D1}/I_G pour des échantillons (fF) recuits à 900 °C et 1600 °C.	114
Tableau 2 - 12 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du R_p et de l'aire des profils de concentration en chlore pour les échantillons tel qu'implanté (FF) et recuits à 250 °C, 500 °C, 800 °C, 1000 °C, 1300 °C, 1450 °C et 1600 °C pendant 8 h.....	116
Tableau 2 - 13 : Relâchement en chlore en fonction de la température et du temps de recuit dans le cas d'échantillons (FF) d'empilement de SLA2 et recuits à 250 °C, 500 °C, 800 °C, 1000 °C, 1300 °C, 1450 °C et 1600 °C pendant 8 h.	116
Tableau 2 - 14 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM G) et du rapport I_{D1}/I_G pour des échantillons (FF) recuits à 1300 °C et 1600 °C.....	118
Tableau 3 - 1 : Pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire et nombre de déplacement par atome dans la zone implantée en chlore 37 pour les irradiations réalisées avec faisceaux d'ions hélium, iode et carbone [Ziegler 1985].....	126
Tableau 3 - 2 : Résumé des conditions opératoires des irradiations aux ions hélium réalisées sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL.....	132
Tableau 3 - 3 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du parcours projeté R_p et de l'aire des profils moyens de concentration en ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implanté (fF) et irradiés à température ambiante et à 500 °C avec des faisceaux d'ions hélium d'énergie respective 900 keV et 7,5 MeV.....	134
Tableau 3 - 4 : Relâchements en ^{37}Cl en fonction de la température et de l'énergie d'irradiation dans le cas d'échantillons de l'empilement de SLA2 tel qu'implanté (fF) et irradiés à température ambiante et à 500 °C avec des faisceaux d'ions hélium d'énergie respective 900 keV et 7,5 MeV.....	134
Tableau 3 - 5 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du R_p et de l'aire des profils de concentration du ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implanté ((fF) et (FF)) et irradiés avec un faisceau d'ions iode de 200 MeV à des températures de 50 °C, 250 °C, 500 °C, 800 °C et 1000 °C.....	144
Tableau 3 - 6 : Relâchement en ^{37}Cl en fonction de la température dans le cas d'échantillons d'empilement de SLA2 implantés (fF) et (FF) et irradiés à 50 °C, 250 °C, 500 °C, 800 °C et 1000 °C.	145

Tableau 3 - 7 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du parcours projeté Rp et de l'aire des profils moyens de concentration en ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implantés (fF) et irradiés par un faisceau d'ions carbone de 400 keV à 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C et 600 °C.....	162
Tableau 3 - 8 : Relâchements en ^{37}Cl en fonction de la température dans le cas d'échantillons de l'empilement de SLA2 tel qu'implanté (fF) et irradiés par un faisceau d'ions carbone de 400 keV à 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C et 600 °C.....	162
Tableau 3 - 9 : Hauteurs de la bande D ₃ des spectres Raman des échantillons (fF) irradiés par un faisceau d'ions carbone de 400 keV en fonction de la température.	166
Tableau 4 - 1 : Composition et spécifications des mélanges gazeux.....	174
Tableau 4 - 2 : Energie des héliums calculée par SRIM 2010 et MCNPX après traversée de la feuille de Havar.	176
Tableau 4 - 3 : Caractéristiques des colonnes capillaires.	177
Tableau 4 - 4 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du parcours projeté Rp et de l'aire des profils moyens de concentration en ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implantés, chauffés à 500 °C et mis en présence du gaz radiolysé à 5 MGy, 10 MGy, 18 MGy et 3x6 MGy.....	182
Tableau 4 - 5 : Relâchements en ^{37}Cl en fonction de la dose déposée dans le gaz dans le cas d'échantillons de l'empilement de SLA2 tel qu'implanté (fF), chauffé à 500 °C et mis en présence du gaz radiolysé.....	182
Tableau 4 - 6 : Résumé des conditions opératoires des irradiations aux ions hélium réalisées sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL.	189
Tableau 4 - 7 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du parcours projeté Rp et de l'aire des profils de concentration en ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implanté ((fF) et (FF)) et irradiés et mis en présence du gaz radiolysé.....	193
Tableau 4 - 8 : Relâchement des échantillons irradiés et mis en présence du gaz radiolysé.....	194
Tableau 4 - 9 : Résumé de l'échantillonnage et des objectifs poursuivis pour l'étude des effets de la radiolyse du gaz et de l'irradiation du graphite par des photons gamma.	197
Tableau 4 - 10 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM, du parcours projeté Rp et de l'aire des profils de concentration en ^{37}Cl pour les échantillons tel qu'implanté et irradiés par des photons gamma entre 1 et 5 MGy.....	200
Tableau 4 - 11 : Proportion des différentes formes chimiques du chlore obtenue par la décomposition des pics Cl 2p des 5 échantillons de graphite nucléaire vierge irradiés par des photons gamma.....	203
Tableau 4 - 12 : Nature des contributions, énergies de liaison et aires relatives du pic 2p du chlore pour un échantillon de graphite nucléaire vierge de Claire-Emilie Vaudey [Vaudey 2010].	203
Tableau 4 - 13 : Masses volumiques et porosité des échantillons épais (2 cm d'épaisseur) avant irradiation.	204
Tableau 4 - 14 : Masses volumiques et porosité des échantillons épais (2 cm d'épaisseur) après irradiation.	205
Tableau 4 - 15 : Différence de porosité des échantillons épais (2 cm d'épaisseur) avant et après irradiation.	207
Tableau 5 - 1 : Composés carbonés synthétisés lors de la radiolyse du mélange gazeux CH ₄ /CO ₂ 50 %vol./50 %vol.....	239

Annexes

Annexe 1 : Interaction rayonnement-matière

Interaction des photons gamma avec la matière

Les photons se caractérisent par une charge nulle et une masse nulle, par leur longueur d'onde ou leur fréquence (spectre électromagnétique). On compte différents effets des photons sur la matière qui dépendent de l'énergie des photons et de la masse atomique du milieu. Leur domaine de prépondérance est représenté sur la Figure 1.

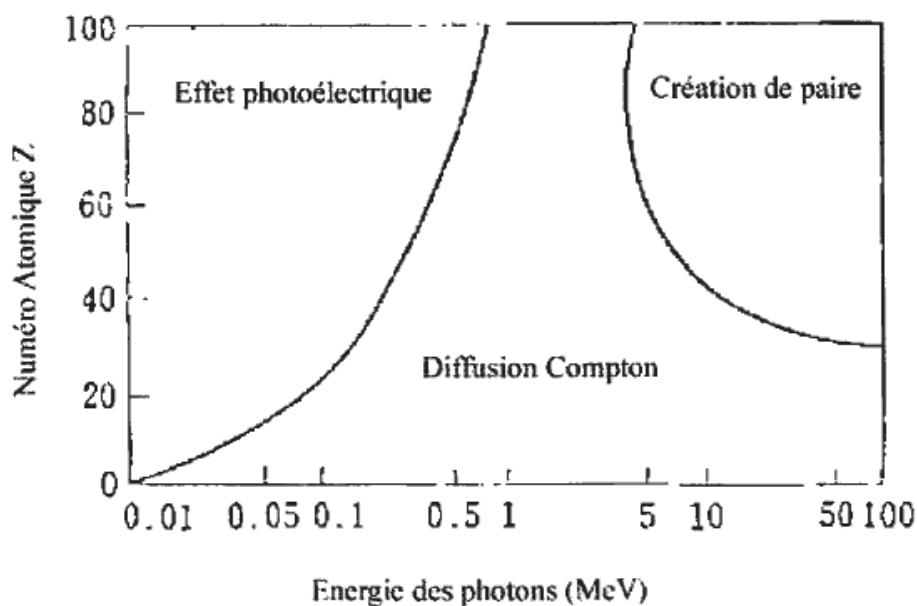


Figure 1 : Domaine de prépondérance des effets photoélectriques, Compton et création de paires en fonction de l'énergie du photon incident et de la masse atomique de l'absorbant [Wood 1980].

Tout d'abord, l'effet photoélectrique a lieu à basse énergie. Le photon entre en collision avec un électron de cœur. La totalité de l'énergie du photon est absorbée par l'électron. L'électron est éjecté soit vers une orbitale d'énergie supérieure vacante, soit vers le continuum si l'énergie du photon est suffisante. L'orbitale, restée vacante, est comblée par un électron d'une orbitale de niveau supérieur en émettant un photon de fluorescence ou un électron Auger. Ceci est schématisé sur la Figure 2.

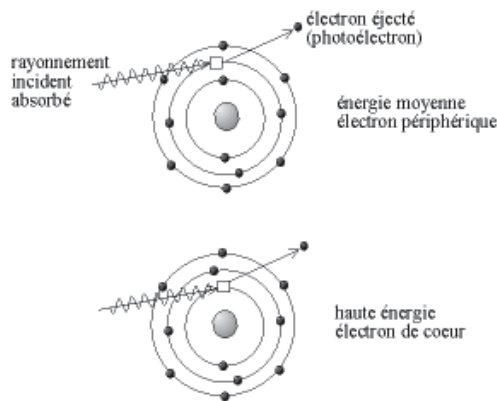


Figure 2 : Schéma de l'effet photoélectrique sur un électron périphérique et sur un électron de cœur.

Ensuite, l'effet Compton ayant lieu aux énergies intermédiaires, est représenté Figure 3. De même que pour l'effet photoélectrique, le photon incident interagit avec un électron, mais cet électron a une énergie de liaison beaucoup plus faible que celui impliqué dans l'effet photoélectrique. L'électron cible est expulsé dans une direction donnée. Le photon incident est quant à lui diffusé.

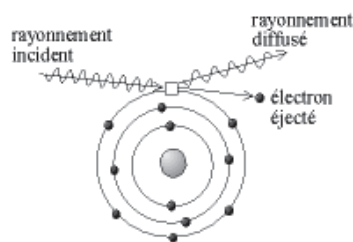


Figure 3 : Schéma de l'effet Compton.

Enfin, la production de paires correspond à la matérialisation du photon par un négaton et son antiparticule, le positon, lorsqu'il passe dans le champ électrique d'un noyau atomique. Cette matérialisation nécessite une énergie minimale du photon incident d'au moins deux fois 511 keV, soit $E_{\min} = 1,02 \text{ MeV}$.

A la suite de l'interaction des photons gamma avec la matière, des électrons sont généralement éjectés. Ces électrons traversent le milieu en créant des ionisations et des excitations. Ils perdent partiellement leur énergie à chaque interaction le long de leurs trajectoires par différents modes :

- émission de rayonnement de freinage. Dans le cas des électrons de haute énergie, lors du passage près du noyau d'un atome, un rayonnement électromagnétique est émis en même temps que l'électron est ralenti. La section efficace de ce mode de perte d'énergie augmente avec l'énergie de l'électron et le numéro atomique du milieu. Le spectre d'énergie du rayonnement de freinage est alors compris entre zéro et l'énergie des électrons incidents.
- collisions inélastiques. Les électrons perdent une partie de leur énergie par interaction coulombienne avec les électrons du milieu traversé ce qui conduit à des ionisations et des excitations électroniques des atomes.
- collisions élastiques. Ce mode d'interaction est prépondérant pour des énergies plus faibles surtout pour des milieux où le numéro atomique est élevé. Les électrons sont déviés de leur trajectoire sans perte notable d'énergie. Ceci explique qu'ils aient des trajectoires très sinueuses, surtout en fin de parcours où les diffusions sont nombreuses et les angles de déflexion angulaire importants.

Interaction particules chargées – matière

Lorsqu'un matériau est traversé par un faisceau de particules chargées, ce dernier cède son énergie au milieu. La quantité d'énergie perdue par unité de longueur correspond au pouvoir d'arrêt total du milieu, noté $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{tot}}$.

Le pouvoir d'arrêt total est la somme de deux contributions :

- le pouvoir d'arrêt électronique $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{elec}}$,
- et le pouvoir d'arrêt nucléaire $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucl}}$.

Ces grandeurs varient selon la nature et l'énergie du faisceau de particules et selon la composition du milieu traversé. De manière générale, dans le domaine des hautes énergies ($> \text{MeV}$), la contribution du pouvoir d'arrêt électronique est très majoritaire. La perte d'énergie se produit principalement lors des collisions inélastiques avec les électrons du milieu. Si l'énergie transférée à l'électron est supérieure au potentiel d'ionisation de l'atome, il y a ionisation. Si elle est inférieure à ce potentiel, il y aura excitation et échauffement du milieu. Dans le domaine des basses énergies (de l'ordre du keV), la contribution du pouvoir d'arrêt nucléaire devient significative. La perte d'énergie se produit alors par collisions élastiques avec les atomes de la matière.

A titre d'illustration, la Figure 4 représente l'évolution des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique du graphite pour des ions hélium en fonction de leur énergie.

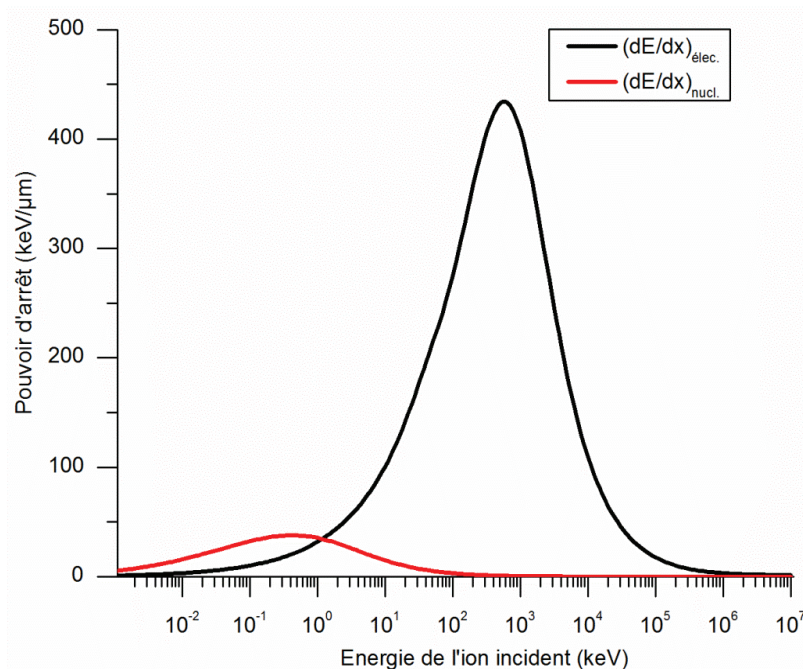


Figure 4 : Pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique du graphite pour des ions hélium [Ziegler 1985].

Dans un milieu liquide ou gazeux, la perte d'énergie par ionisation et par excitation est quantifiée par une grandeur appelée le Transfert d'Energie Linéique (TEL). Cette grandeur est définie

comme la quantité dE perdue par la particule par unité de longueur dx . Elle dépend de la nature et de l'énergie du rayonnement ainsi que du milieu traversé.

Annexe 2 : Calcul de la concentration atomique locale d'ions implantés et du nombre local de défauts créés

Cette annexe présente les relations utilisées pour déterminer à partir des simulations SRIM [Ziegler 1985] la quantité d'ions implantés et la quantité de déplacements par atome générés par l'implantation ionique.

Quantité d'ions implantés

Le logiciel SRIM permet d'estimer la quantité d'ions implantés en fonction de la fluence d'implantation. Pour une fluence d'implantation donnée, la quantité d'ions implantés se calcule à partir de la relation (1) [Vaudey 2010] :

$$c = \left(\frac{C \cdot \theta}{C \cdot \theta + \frac{(X \cdot \rho_{\text{graphite}} \cdot N_A)}{M}} \right) \times 10^6 \quad (1)$$

Avec : c (en ppm) la concentration locale de l'élément implanté, C (en (atomes implantés/cm³)/(atomes implantés/cm²)) la concentration locale simulée par SRIM, θ (en at.cm⁻²) la fluence d'implantation, X la fraction atomique de la matrice ($X = 1$ dans le cas du graphite), ρ_{graphite} (en g.cm⁻³) la masse volumique du graphite, $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ at.mol⁻¹ le nombre d'Avogadro et $M = 12$ g.mol⁻¹ la masse molaire du graphite.

Nombre de déplacement par atome

L'implantation occasionne une déstructuration de la matrice qu'il est possible d'évaluer en calculant le nombre de déplacements par atome (dpa). Le calcul s'effectue à partir de la relation (2) [Vaudey 2010] :

$$N = \left(\frac{C' \cdot \theta}{\frac{X \cdot \rho_{\text{graphite}} \cdot N_A}{M \times 10^8}} \right) \quad (2)$$

Avec : N (en dpa) le nombre de lacunes créées par ions incident et C' (en (lacunes/Å/ion incident)).

A l'aide des relations (1) et (2), nous avons donc déterminé la concentration de l'atome implanté en partie par million (ppm) et celle des défauts en déplacement par atome (dpa).

Annexe 3 : Calcul et composition des incertitudes

Cette annexe présente les relations utilisées pour calculer les incertitudes portant sur la profondeur des profils de concentration et la concentration de ^{37}Cl mesurées par SIMS.

Incertitude sur la profondeur en chaque point

La relation permettant le calcul de l'incertitude sur la profondeur en chaque point est :

$$v = \frac{\partial f}{t_f} \quad (3)$$

Avec : v (en nm.s^{-1}) la vitesse d'abrasion, ∂f (en nm) la profondeur totale du cratère et t_f (en s) le temps total d'abrasion. L'incertitude sur la vitesse d'abrasion est exprimée selon l'équation suivante :

$$\left(\frac{\Delta v}{v}\right)^2 = \left(\frac{\Delta \partial f}{\partial f}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t_f}{t_f}\right)^2 \quad (4)$$

Avec : Δv (en nm.s^{-1}) l'incertitude sur la vitesse d'abrasion, $\Delta \partial f$ (en nm) l'incertitude sur la profondeur totale du cratère et Δt_f (en s) l'incertitude sur le temps total d'abrasion. Or l'incertitude sur le temps total d'abrasion est négligeable. Donc :

$$\Delta v = v \frac{\Delta \partial f}{\partial f} \quad (5)$$

La profondeur abrasée au point i ∂i (en nm) est définie selon l'équation suivante :

$$\partial i = v \times t_i \quad (6)$$

Avec : t_i (en s) le temps d'abrasion au point i . L'incertitude sur la profondeur d'abrasion au point i est définie par la relation suivante :

$$\Delta \partial i^2 = \partial i^2 \times \left(\frac{\Delta v^2}{v^2} + \frac{\Delta t_i^2}{t_i^2} \right) \quad (7)$$

Avec : $\Delta \partial i$ (en nm) l'incertitude sur la profondeur abrasée au point i . Or l'incertitude sur le temps d'abrasion au point i est négligeable. L'équation précédente se simplifie donc de la façon suivante :

$$\Delta \partial i = \partial i \times \left(\frac{\Delta v}{v} \right) \quad (8)$$

En combinant les équations (3) et (6), l'incertitude sur la profondeur du cratère au point i est calculée selon l'expression suivante :

$$\Delta \partial i = \partial i \times \frac{\Delta \partial f}{\partial f} \quad (9)$$

Incertitude sur la concentration de ^{37}Cl

Soit R une fonction de plusieurs variables indépendantes (x_i). Chaque variable est affectée d'une incertitude e_i . L'incertitude sur R, notée e_R , est donnée par la formule générale suivante :

$$e_R = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial R}{\partial x_i} \right)^2 e_i^2} \quad (10)$$

Le calcul de l'incertitude sur le taux de comptage en ^{37}Cl corrigé en chaque point est :

$$^{37}\text{Cl}_{\text{corrigé}} = \frac{^{37}\text{Cl}_{\text{mesuré}} - 0,33 \times ^{35}\text{Cl}_{\text{mesuré}}}{^{12}\text{C}_{\text{mesuré}}} \quad (11)$$

Avec : $^{37}\text{Cl}_{\text{corrigé}}$ le taux de comptage en ^{37}Cl corrigée du ^{37}Cl constitutif, $^{37}\text{Cl}_{\text{mesuré}}$ le taux de comptage en ^{37}Cl mesurée par SIMS, $^{35}\text{Cl}_{\text{mesuré}}$ le taux de comptage en ^{35}Cl mesurée par SIMS et $^{12}\text{C}_{\text{mesuré}}$ le taux de comptage en ^{12}C mesurée par SIMS. Les incertitudes sur les abondances isotopiques sont considérées comme négligeables. Nous posons $R = ^{37}\text{Cl}_{\text{corrigé}}$, $x = ^{37}\text{Cl}_{\text{mesuré}}$, $y = ^{35}\text{Cl}_{\text{mesuré}}$ et $z = ^{12}\text{C}_{\text{mesuré}}$. Donc :

$$R = \frac{x - 0,33 \times y}{z} \quad (12)$$

Le calcul de l'incertitude sur R se fait par l'équation suivante :

$$e_R = \sqrt{\left(\frac{1}{z} \right)^2 e_x^2 + \left(\frac{-0,33}{z} \right)^2 e_y^2 + \left(\frac{-x + 0,33y}{z^2} \right)^2 e_z^2} \quad (13)$$

Or les incertitudes sur les variables x, y et z correspondent pour l'analyse SIMS à des incertitudes de comptages. Donc $e_x = \sqrt{x}$, $e_y = \sqrt{y}$ et $e_z = \sqrt{z}$. En injectant ces incertitudes dans l'équation (), on obtient :

$$e_R = \sqrt{\left(\frac{1}{z} \right)^2 \sqrt{x}^2 + \left(\frac{-0,33}{z} \right)^2 \sqrt{y}^2 + \left(\frac{-x + 0,33y}{z^2} \right)^2 \sqrt{z}^2} \quad (14)$$

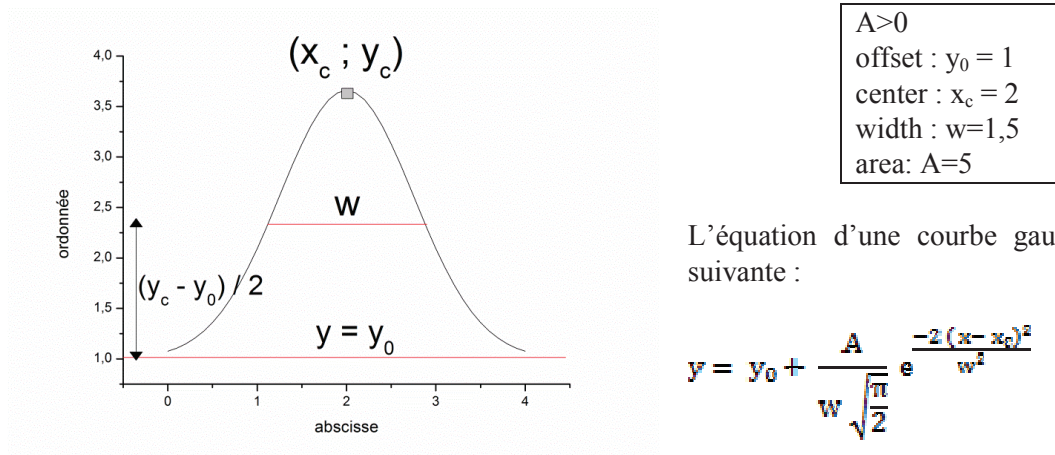
$$e_R = \sqrt{\left(\frac{1}{z} \right)^2 x + \left(\frac{-0,33}{z} \right)^2 y + \left(\frac{-x + 0,33y}{z^2} \right)^2 z} \quad (15)$$

Les deux termes liés aux incertitudes sur y et z sont négligeables devant l'incertitude liée à x. Donc :

$$e_R = \sqrt{\left(\frac{1}{z} \right)^2 x} \quad (16)$$

Annexe 4 : Ajustement par une gaussienne

Les profils de concentration du chlore implanté sont traités et ajustés à l'aide du logiciel Origin 8.1 par une gaussienne. La figure suivante représente un exemple de courbe gaussienne.



Dans cette équation, quatre paramètres ont leur importance. Il s'agit de :

- y_0 appelé « offset ». Il s'agit de la valeur de la ligne de base. Ce paramètre est en général proche de zéro.
- x_c appelé « center ». Il s'agit de l'abscisse du point le plus haut de la courbe gaussienne. Pour un profil de concentration du chlore, il correspond au R_p .
- w appelé « width ». Il s'agit de la largeur à mi-hauteur. Pour un profil de concentration du chlore, il correspond au FWHM.
- A appelé « area ». Il s'agit de l'aire sous la courbe.

Annexe 5 : Interprétation des phénomènes migratoires du chlore

La diffusion est une mise en mouvement de particules d'une espèce donnée, due à la présence d'un gradient de concentration. Il s'établit alors un flux de particules proportionnel au gradient de concentration dans le sens descendant de celui-ci [Pipon 2006]. La concentration des particules à une profondeur x et à un temps t est notée $C(x,t)$. Dans le cas d'un système unidirectionnel et en régime permanent, le phénomène de diffusion est formalisé par la première loi de Fick :

$$J = -D \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (17)$$

Avec : J (en nombre de particules ou de moles traversant l'unité d'aire par unité de temps) la densité du flux, D (en $m^2.s^{-1}$) le coefficient de diffusion et $\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$ le gradient de concentration. Le signe « moins » traduit le fait que la diffusion des particules s'opère des zones à forte concentration vers les zones à faible concentration.

L'équation de conservation traduit l'évolution temporelle de la concentration des particules :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \quad (18)$$

Il est alors possible de déterminer la deuxième loi de Fick en combinant les équations (1) et (2).

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (19)$$

En fait, la mise en mouvement des particules dans le cas des solides est très rarement définie par la deuxième loi de Fick seule. La présence de forces d'entraînement supplémentaires rend nécessaire un ajustement du modèle. La force de transport \vec{F} induit un déplacement des particules à une vitesse moyenne $\langle v \rangle$ (en $cm.s^{-1}$). Ce terme se superpose à la diffusion et se traduit par le déplacement des profils de concentration dans le sens de la force \vec{F} . Le terme de perte k (en s^{-1}) se superpose aux phénomènes de diffusion et de transport. Il traduit un relâchement des particules considérées qui se fait à une vitesse supposée constante et est directement proportionnel à la concentration des particules.

En ajoutant la force de transport et le terme de perte à la deuxième loi de Fick, on obtient l'équation générale de transport. Dans le cas d'un système unidirectionnel, défini ici selon l'axe $(0,x)$, et en régime permanent, l'équation générale de transport est décrite selon la relation :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \langle v_x \rangle \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - k \cdot C(x,t) \quad (20)$$

Les trois paramètres D , $\langle v_x \rangle$ et k traduisent un phénomène physique observable expérimentalement. Chacun de ces trois phénomènes physiques est schématisé, par la Figure 5, en prenant pour hypothèse commune que la distribution élémentaire de départ dans la matrice est une gaussienne. La diffusion, présentée sur la Figure 5a se traduit par un élargissement du profil initial et une conservation de l'aire du pic. Le transport, illustré par la figure Figure 5b est caractérisé par un déplacement de l'ensemble du profil et une conservation de l'aire du pic. Le relâchement ou perte, représentée sur la Figure 5c, se traduit par une diminution de l'aire de la gaussienne.

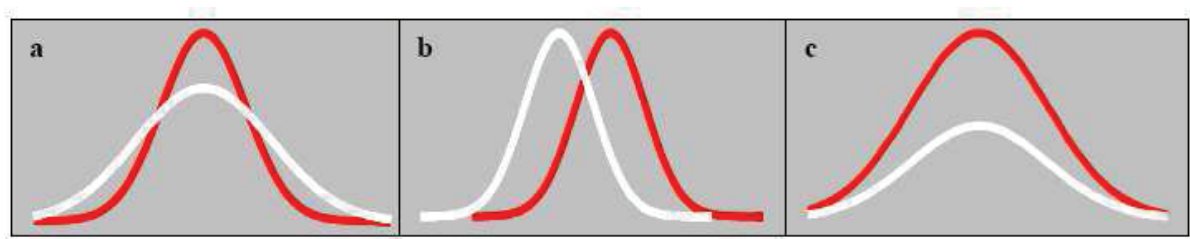


Figure 5 : Visualisation des mécanismes de a) diffusion, b) transport et c) relâchement d'une espèce chimique dans un milieu.

Annexe 6 : Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS)

La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford est une méthode d'analyse par faisceau d'ions reposant sur la diffusion élastique d'un ion incident sur un atome cible. Cette diffusion se fait avec conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement. Ainsi, en déterminant le nombre et l'énergie des ions rétrodiffusés après interaction avec un échantillon, il est possible de remonter aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires en fonction de la profondeur d'échantillon sondé.

L'énergie des particules rétrodiffusées (à un angle donné) dépend principalement de deux phénomènes :

- la diffusion coulombienne.
- le pouvoir d'arrêt dans un solide.

La diffusion coulombienne

Lorsqu'un ion de masse M_1 de charge Z_1 et d'énergie E_0 interagit avec un noyau de masse M_2 et de charge Z_2 , il diffuse élastiquement dans la direction θ avec une énergie E_1 inférieure à son énergie initiale E_0 puisque le noyau diffuseur de masse M_2 recule avec une énergie E_r appelée énergie de recul. La Figure 6 illustre ce phénomène.

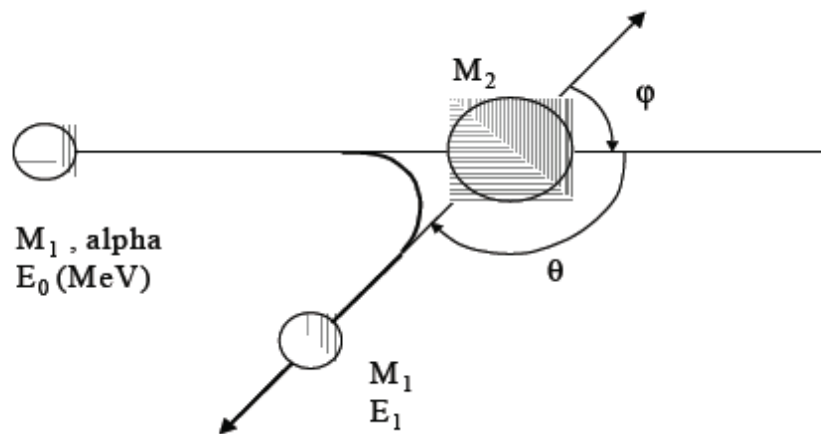


Figure 6 : Représentation schématique de la diffusion élastique.

La conservation de l'énergie et de la quantité de matière permet d'écrire la loi cinématique de ce choc élastique :

$$E_1 = K_{M_2} E_0 \quad (7)$$

Où K_{M_2} est appelé facteur cinématique de rétrodiffusion :

$$K_{M_2} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (21)$$

E_0 , M_1 et θ sont définis par les conditions expérimentales et sont connus. La mesure de l'énergie E_1 permet l'identification du noyau diffuseur par la détermination de sa masse. De plus, E_1 tend vers E_0 quand M_2 augmente.

La perte d'énergie dans un solide

Sous un flux de particules d'énergie E_0 , une faible partie est rétrodiffusée en surface de la cible avec une énergie E_1 calculée précédemment. La majorité des particules pénètre dans la cible et est ralentie. Les particules sont alors rétrodiffusées à une profondeur X dans la cible à l'énergie E et ressortent avec une énergie E_X inférieure à E_1 . Ceci est illustré dans la Figure 7.

La perte d'énergie due au ralentissement des particules avant et après la rétrodiffusion dans la cible à la profondeur X par rapport à celles qui diffusent en surface s'écrit :

$$\Delta E = E_1 - E_X = [S] X \quad (22)$$

Où $[S]$ est le facteur de perte d'énergie. Il est caractéristique du matériau analysé et des conditions expérimentales.

On le définit pour des couches minces par :

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE} \quad (23)$$

Où $\left(\frac{dE}{dx} \right)$ est le pouvoir d'arrêt du matériau pour les particules incidentes.

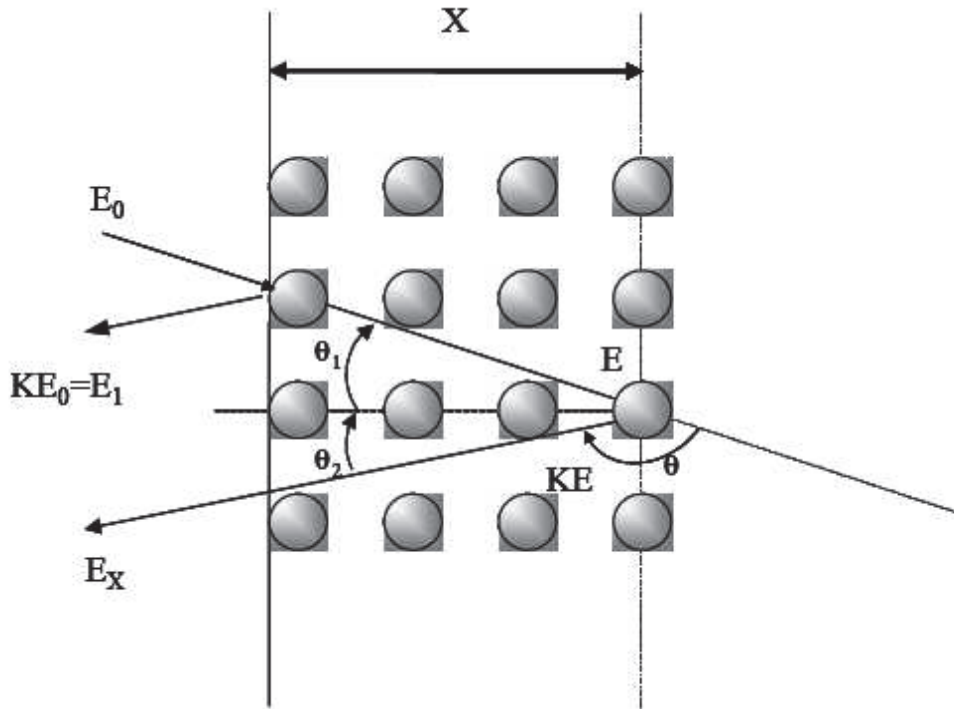


Figure 7 : Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur X d'une cible monoisotopique.

La relation n'est valable que si on admet que les pouvoirs d'arrêts sont constants sur l'épaisseur étudiée. Dans ce cas, la mesure de la perte d'énergie ΔE et le calcul du facteur de perte d'énergie $[S]$ donnent la profondeur à laquelle la rétrodiffusion s'est produite. Dans le cas où les couches sont épaisses, l'approximation ci-dessus n'est plus valable. Il faut alors recourir à un

programme capable de simuler l'évolution des pouvoirs d'arrêts en fonction de l'épaisseur étudiée, tel que SIMNRA.

Aspect qualitatif

Lors d'une analyse RBS, un spectre représentant la distribution du nombre de particules rétrodiffusées en fonction de leur énergie est obtenu. Dans le cas d'une cible mince (quelques nm), chaque élément de la cible va donner lieu à une raie fine sur le spectre RBS. Si la cible est plus épaisse, les particules incidentes subissent un freinage avant d'être diffusées. Ceci entraîne un élargissement des raies, pouvant aller jusqu'à l'obtention d'un fond continu. Ces phénomènes sont représentés dans la Figure 8.

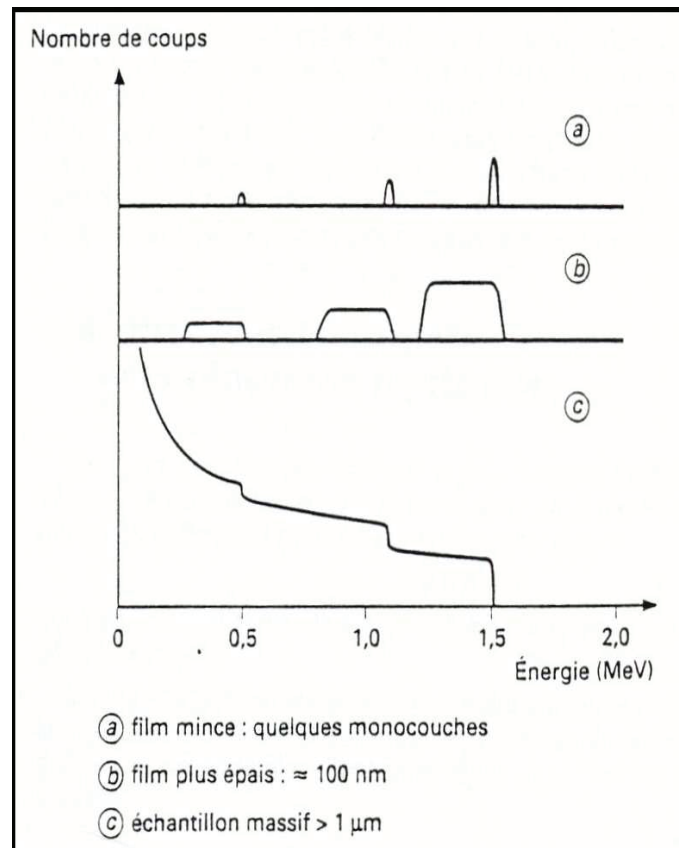


Figure 8 : Elargissement des raies d'un spectre RBS en fonction de l'épaisseur de la cible analysée.

Annexe 7 : Spectromètre de masse gaz haute précision à injection directe (modèle MAT 271 de Thermo Electron Corporation)

C'est un spectromètre de masse gaz ayant d'excellentes caractéristiques pour la quantification haute précision, la détermination de traces et l'analyse isotopique de mélange gazeux. Il permet une analyse rapide d'échantillons de provenance variée en nécessitant peu de préparation.

1. Appareillage

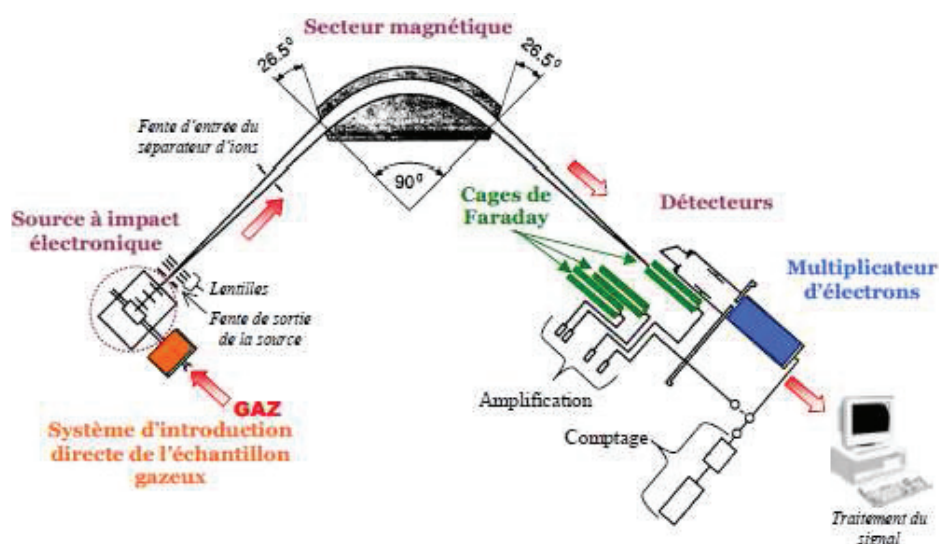
- 1 source à impact électronique.
- 4 détecteurs : 3 cages de Faraday et 1 multiplicateur d'électrons.
- 1 séparateur à secteur magnétique.
- 6 pompes : 3 pompes primaires à palettes et 3 pompes secondaires turbo-moléculaires.

2. Caractéristiques

- Gamme de masse : 1 à 350 pour une tension d'accélération de 8 kV
- Résolutions : 220, 1400 et 2800 (rapport $M/\Delta M$ calculé à 10 % de la hauteur du pic)
- Pression hors injection : 10^{-10} mbar.
- Limite de détection : de l'ordre de la ppb (volumique), elle est fonction du détecteur, de la matrice et des interférences
- Volume nécessaire d'échantillon : à partir de 1 cm^3 de gaz à 1 bar

3. Principe de fonctionnement

On sélectionne une partie du gaz de l'échantillon pour l'introduire dans un ballon en verre (0 à 1 Torr). Le gaz est ensuite dirigé vers la source du spectromètre par l'intermédiaire d'une fuite moléculaire (15 trous de $20 \mu\text{m}$ de diamètre) en or où il est ionisé. Le secteur magnétique possédant un rayon de giration de 46 cm permet la séparation des ions en fonction de leur rapport masse/charge. On choisit un type de détecteur (cage de Faraday ou multiplicateur d'électrons) selon la résolution et la sensibilité désirées.



Annexe 8 : Analyses par chromatographie gazeuse en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse du mélange gazeux CO₂/CH₄

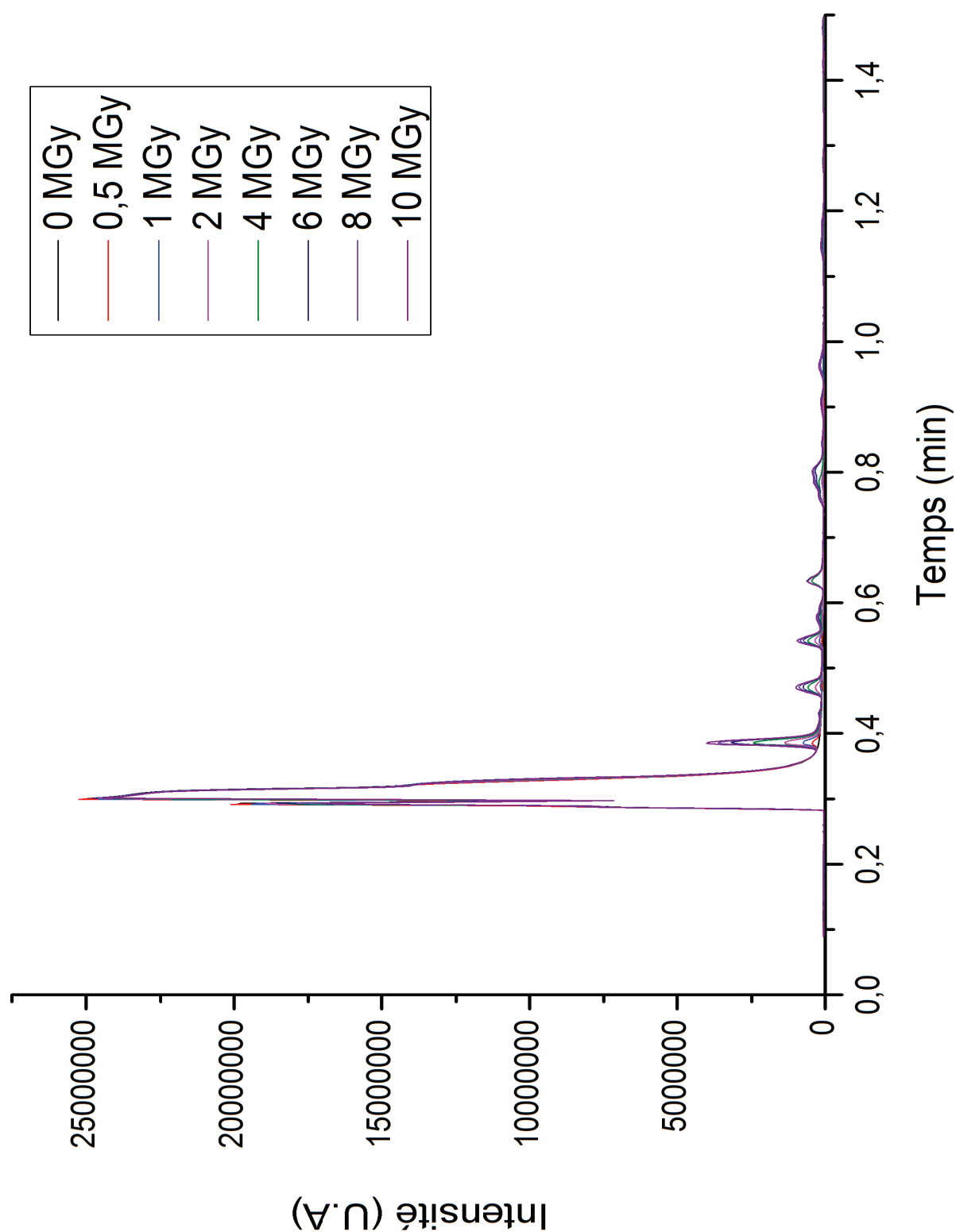


Figure 9 : Chromatogrammes en fonction de la dose déposée dans le mélange gazeux CO₂/CH₄.

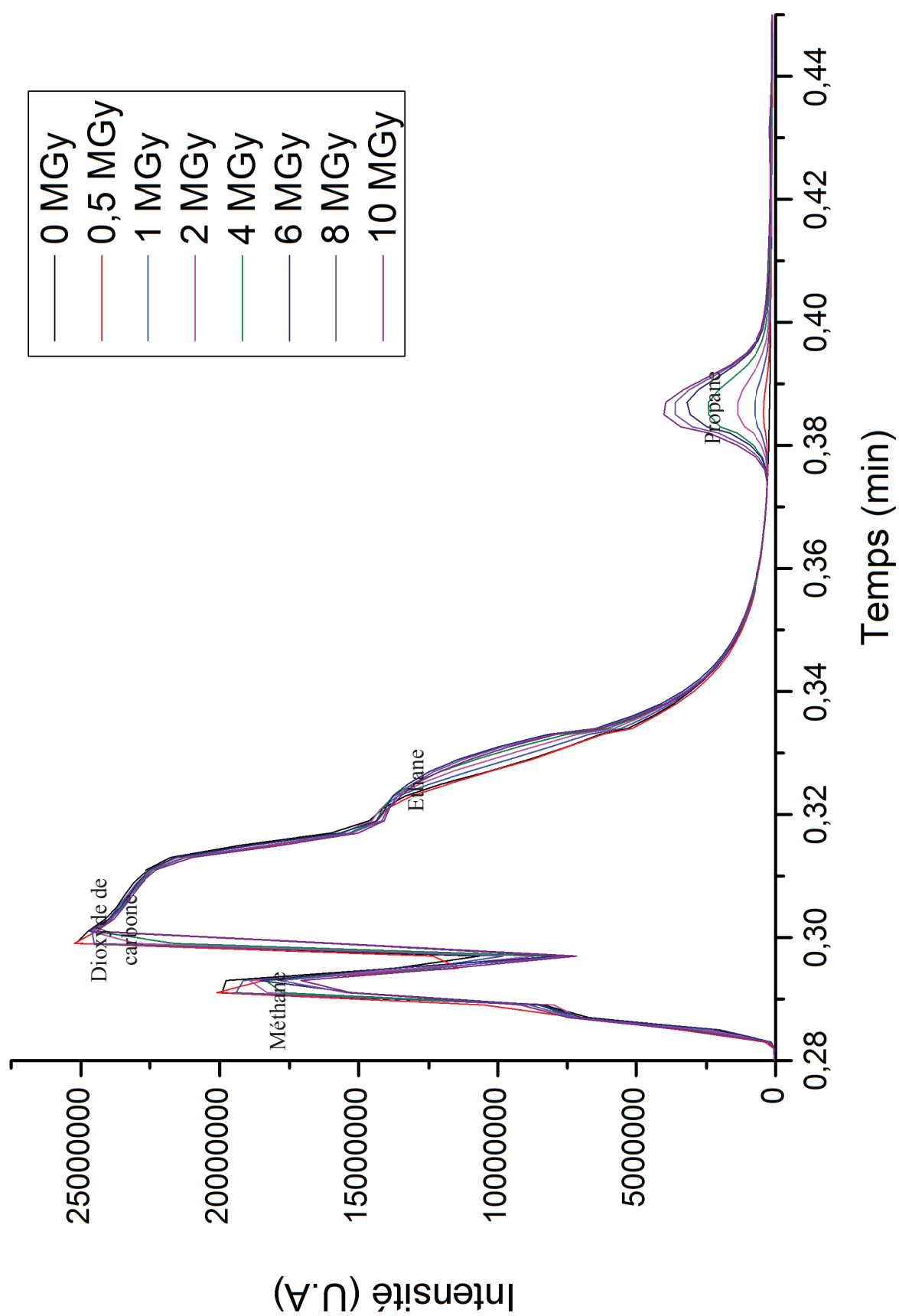


Figure 10 : Chromatogrammes en fonction de la dose déposée dans le mélange gazeux CO_2/CH_4 (grossissement entre 0,28 min et 0,45 min).

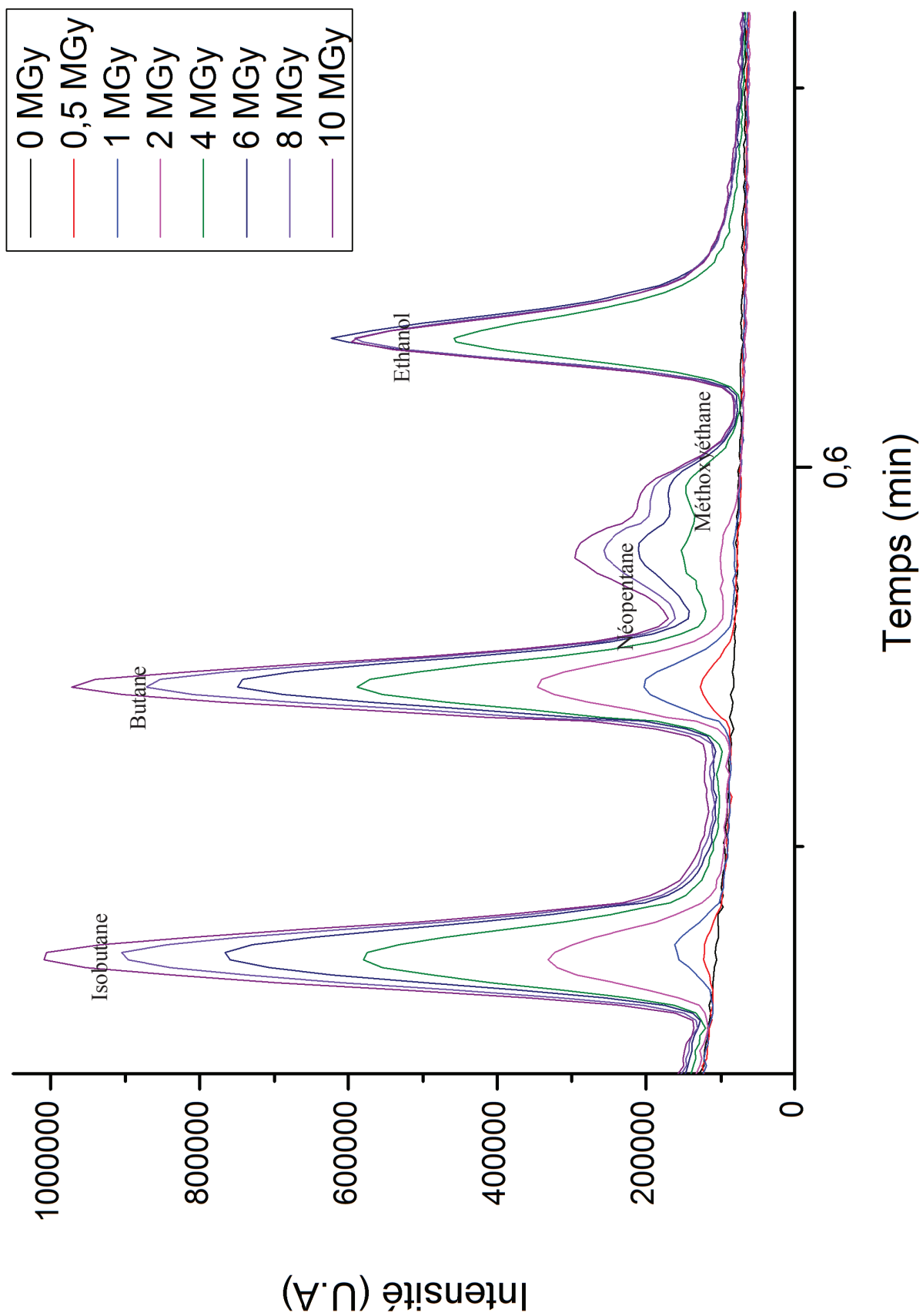


Figure 11 : Chromatogrammes en fonction de la dose déposée dans le mélange gazeux CO_2/CH_4 (grossissement entre 0,45 min et 0,70 min).

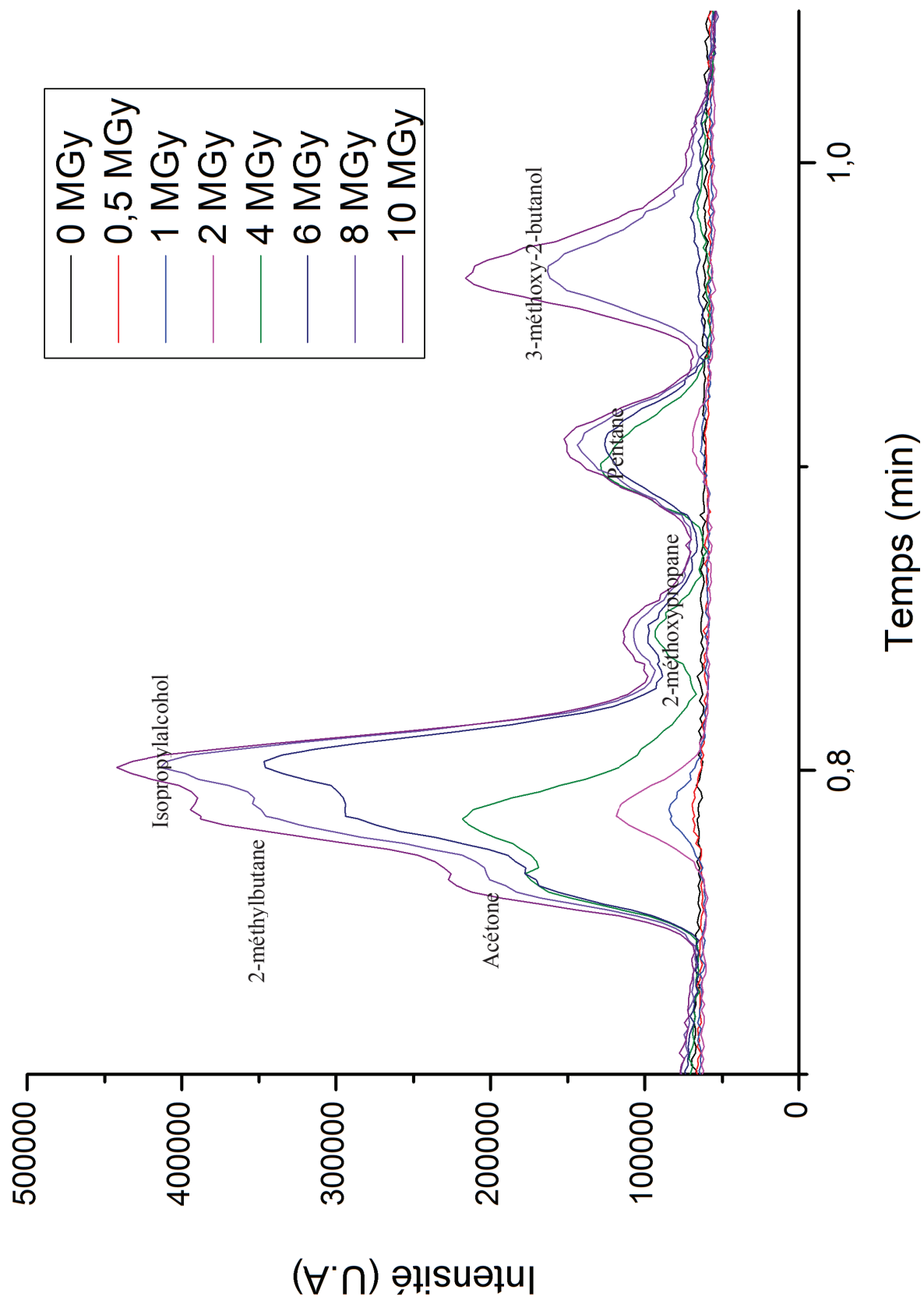


Figure 12 : Chromatogrammes en fonction de la dose déposée dans le mélange gazeux CO_2/CH_4 (grossissement entre 0,70 min et 1,00 min).

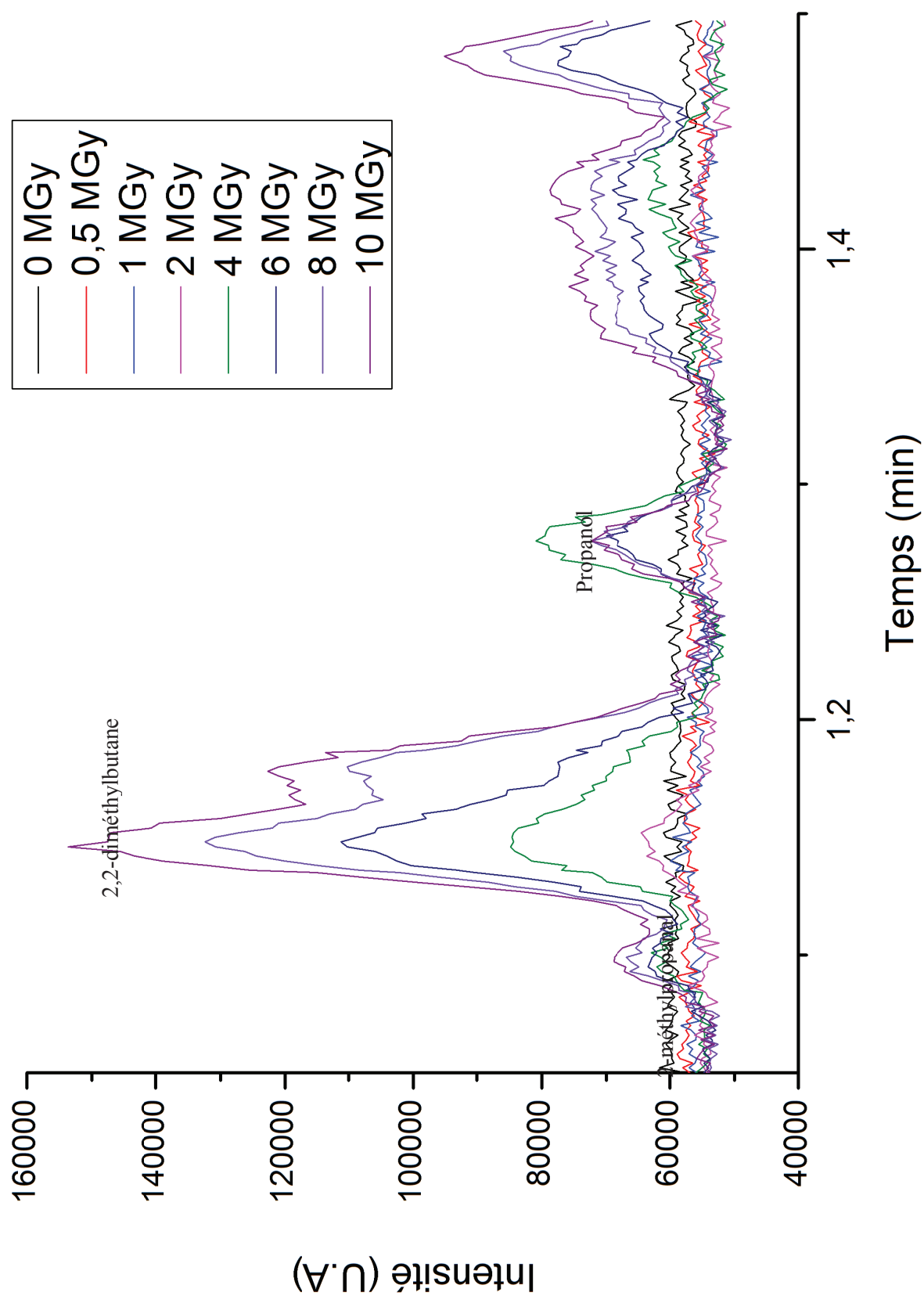


Figure 13 : Chromatogrammes en fonction de la dose déposée dans le mélange gazeux CO_2/CH_4 (grossissement entre 1,00 min et 1,50 min).

Références bibliographiques

- (JORF, 2006). Loi n°2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs. Loi n°2006-739. France, www.legifrance.gouv.fr: Article 4.
- AIEA (2000). Irradiation damage due to fast neutron in fission and fusion system. TecDoc. AIEA: 1154.
- Allen, G. C. and K. R. Hallam (1997). "Carbon deposition from a γ -irradiated CO₂/CO/CH₄/C₂H₆ gas mixture on the manganese oxides MnO, Mn₃O₄ and Mn₂O₃." Journal of Nuclear Materials **250**(2–3): 111-117.
- Allen, G. C. and K. R. Hallam (1998). "Carbon deposition from a γ -irradiated CO₂/CO/CH₄/C₂H₆ gas mixture on magnetite Fe₃O₄." Journal of Nuclear Materials **252**(1–2): 135-144.
- Ammar, M. R. and J.-N. Rouzaud (2011). "How to obtain a reliable structural characterization of polished graphitized carbons by Raman microspectroscopy." Journal of Raman spectroscopy **42**.
- Ammar, M. R. and J.-N. Rouzaud (2013). Carbowaste Technical Report T-3.2.1-b: Multiscale structural Characterisation of nuclear graphite, Carbowaste: Treatment and disposal of irradiated graphite and other carbonaceous waste.
- Ammar, M. R., J. N. Rouzaud, et al. (2009). "Characterization of graphite implanted with chlorine ions using combined Raman microspectrometry and transmission electron microscopy on thin sections prepared by focused ion beam." Carbon **48**(4): 1244-1251.
- Ammar, M. R., J. N. Rouzaud, et al. (2010). Structural characterization of the nuclear graphite SLA2 and G2. 2nd Nuclear Graphite Course. St. Jacut.
- Andra (2005). Dossier Argile : Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse. D. Andra.
- Andra. (2013). "<http://www.andra.fr>."
- Atsumi, H. (1996). "Hydrogen behavior in carbon-based materials and its neutron irradiation effect." Journal of Nuclear Materials **233-237**: 1128-1132.
- Atsumi, H. (2003). "Hydrogen retention in graphite and carbon materials under a fusion reactor environment." Journal of Nuclear Materials **313-316**(0): 543-547.
- Atsumi, H., T. Tanabe, et al. (2011). "Hydrogen behavior in carbon and graphite before and after neutron irradiation – Trapping, diffusion and the simulation of bulk retention–." Journal of Nuclear Materials **417**(1–3): 633-636.
- Attekum, P. M. T. M. V. and G. K. Wertheim (1979). "Excitonic Effects in Core-Hole Screening." Physical review letters **43**(25): 1896-1898.
- Babout, L., P. M. Mummery, et al. (2005). "The effect of thermal oxidation on polycrystalline graphite studied by X-ray tomography." Carbon **43**(4): 765-774.
- Baird, T. and D. White (1980). Carbon deposition on Metals: 35-39.
- Baker, D. E. (1970). "Graphite as a neutron moderator and reflector material." Nuclear Engineering and design **14**: 413-444.
- Baker, R. T. K. (1980). Carbon formation on supported metal catalysts. **Gas chemistry in nuclear reactors and large industrial plant**: 18-25.
- Ballauff, M., S. Rosenfeldt, et al. (2004). "Analysis of Poly(carbon suboxide) by Small-Angle X-ray Scattering." Angew. Chem. Int. Ed **43**: 5843 - 5846.
- Barré, B. and B. Bonin (2006). Les premiers réacteurs graphite-gaz : historiques et performances. Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz. e-den, CEA: 21-25.
- Béranger, F. (2007). Projet graphite - Document de base - Connaissance générale des réacteurs. Note de synthèse, EDF/CIDEN: 1-37.
- Bernal, J. D. (1924). "The structure of graphite." Proc. Roy.Soc. **A106**: 749.
- Blake, A. R., W.T.Eeles, et al. (1963). "Carbon Suboxide Polymers. Part 1.-Structure of Thermal Polymers." Trans. Faraday Soc. **60**: 691.
- Blake, A. R., W.T.Eeles, et al. (1964). "Carbon Suboxide Polymers. Part 2.-Pyrolysis of Thermal Polymers." Trans. Faraday Soc.: 1775.
- Blanchard, A. (1984). Impureté dans le CO₂ des centrales de Saint Laurent des Eaux, EDF (documents internes C.133.14).
- Blanchard, A. (2000). Appendix 1 : Radiolytic oxydation in graphite. AIEA.

- Blanchard, A. (2000). Appendix 2 : The thermal oxidation of graphite - Irradiation damage in graphite due to fast neutrons in fission and fusion systems. AIEA.
- Blanchard, R. (1969). Etude des dépôts par oxydation thermique différentielle et par dégazage. CEA.
- Blanchard, R. (1971). Corrosion du graphite et dépôts hydrogénés dans le réacteur Bugey, CEA Département de physique des réacteurs et de Mathématiques appliquées Servie d'études de Réacteurs et de Mathématiques Appliquées et Département de métallurgie de grenoble Servie d'élaboration et de Radio-Metallurgie.
- Bonal, J.-P., I. Brésard, et al. (2002). Caractérisations du graphite des réacteurs de la filière UNGG. Matériaux.
- Bonal, J. P. and J. C. Robin (2006). Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz. CEA, Paris: 27-32.
- Bouniol, P. (2004). Etat des connaissances sur la radiolyse de l'eau dans les colis de déchets cimentés et son approche par simulation.
- Bradford, M. C. J. and M. A. Vannice (1996). "Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity." Applied Catalysis A: General **142**(1): 73-96.
- Bradford, M. C. J. and M. A. Vannice (1996). "Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics." Applied Catalysis A: General **142**(1): 97-122.
- Brésard, I. and B. Bonin (2000). "Caracterisations mécanique, chimique et radiologique du graphite des réacteurs de la filière UNGG." CEA/DMT/SERMA et CEA/DMT/SEMI.
- Brisbois, J. and C. Fiche (1967). Bilans énergétiques, corrosion du graphite dans Bugey 1. CEA.
- Brown, F. J. (1999). Derivation of a radionuclide inventory for irradiated graphite-chlorine-36 inventory determination. Nuclear Graphite Waste Management, AIEA. **Proceeding 14**: 1-10.
- Burchell, T. D., P. J. Pappano, et al. (2011). "A study of the annealing behavior of neutron irradiated graphite." Carbon **49**(1): 3-10.
- Campion, P. (1980). Carbon formation processes revelant to advanced carbon dioxide-cooled reactors. P. o. Salford: 53-66.
- Cataldo, F. (2000). "A Raman study on radiation-damaged graphite by γ -rays." Carbon **38**(4): 634-636.
- Chevarier, A., N. Chevarier, et al. (1988). "Carbon and oxygen profiles by alpha backscattering." Journal of Trace and Microprobe Techniques **6**: 1-16.
- Clayton, A. M., A. Harper, et al. (1997). Behavior of chlorine in nuclear graphites. Nirex report 775, AEA Technology.
- Coceva, C., A. Brusegan, et al. (1996). "Gamma intensity standard from thermal neutron capture in ^{35}Cl ." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **378**(3): 511-514.
- Comte, J. (2013). Chemical speciation and distribution of chlorine 36. Carbowaste/IAEA meeting.
- Comte, J., L. Gosmain, et al. (2010). Characterisation of G2 pile graphite before and after irradiation. Carbowaste. T. r. W. T. 3.2).
- Copestake, T. B., N. S. Corney, et al. (1964). "58. Some aspects of the radiation-induced reaction of carbon with carbon dioxide." Carbon **1**(3): 370-371.
- Cornuault, P. (1981). Graphite. Génie nucléaire, Modérateurs, Centre de Recherche du graphite, Société des Electrodes et Réfractaires Savoie. **Archives B 3 680**.
- Debelle, A., M. Backman, et al. (2012). "Combined experimental and computational study of the recrystallization process induced by electronic interactions of swift heavy ions with silicon carbide crystals." Phys. Rev. **86**.
- Dippel, B. and J. Heintzenberg (1999). "Soot characterization in atmospheric particles from different sources by NIR FT Raman spectroscopy." Journal of Aerosol Science **30, Supplement 1**(0): S907-S908.
- Dollé, L. (1958). Le comportement de quelques gaz polyatomiques dans les réacteurs nucléaires. CEA.
- Dyer, A. and G. E. Moorsee (1977). "The radiolysis of simple gas mixture - I : Rates of production and destruction of methane in mixtures with carbon dioxide as a major constituent." Radiation Physics and Chemistry **20**(5-6): 315-321.
- Dyer, A. and G. E. Moorsee (1982). "The radiolysis of simple gas mixtures—I: Rates of production and destruction of methane in mixtures with carbon dioxide as a major constituent." Radiation Physics and Chemistry (1977) **20**(5-6): 315-321.
- EDF Photothèque EDF.
- EDF (1967). Corrosion radiolytique du graphite. Interprétation des résultats d'analyses du gaz caloporteur dans les centrales EDF1 et EDF2. EDF.

- EPRI (2006). Graphite decommissioning options for graphite treatment, recycling and disposal, including a discussion of safety-related issues. Final report. 1013091.
- Estrade-Szwarckopf, H. (2004). "XPS photoemission in carbonaceous materials: a "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak." Carbon **42**: 1713-1721.
- Faircloth, R. L. (1980). Coolant chemistry of the advanced carbon dioxide cooled reactor. IAEA: 125-131.
- Faraggi, F. (1958). Effet des électrons sur la réaction graphite-gaz carbonique. CEA/CP/58-587/ML/MLL. C. D. d. P.-C. S. d. Chimie-Physique.
- Faucitano, A. (1977). "Study on the possibilities of isotopic exchange between C_3O_2 and CO labelled with ^{14}C in the presence and absence of ionizing radiation." NASA Technical translation NASA TT F - 17435.
- Fensin, M. L., J. S. Hendricks, et al. (2010). "The Enhancements and Testing For the MCNPX 2.6.0 Depletion Capability." Journal of Nuclear Technology **170**: 68-79.
- Fernandes, S., F. Pellemoine, et al. (2013). "In-situ electric resistance measurements and annealing effects of graphite exposed to swift heavy ions." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms(0).
- Ferradini, C. and J.-P. Jay-Gerin (1999). "La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses: historiques et actualités." Can. J. Chem. **77**: 1542-1575.
- Figueiredo, J. L. and M. F. R. Pereira (2010). "The role of surface chemistry in catalysis with carbons." Catalysis Today **150**(1-2): 2-7.
- Galván, D. H., I. L. Garzón, et al. (1998). "Structural Changes and Electronic Properties of Gamma Irradiated Graphite: An Experimental and Theoretical Study." Fullerene Science and Technology **6**(5): 867-883.
- Gasparoux, H. (1967). "Modification des propriétés magnétiques du graphite par création de sequences rhomboédriques." Carbon **5**(5): 441-451.
- Gauthron, M. (1986). Tome 1: Neutroniques et matériaux. Introduction au génie nucléaire. I. e. CEA: 279-289.
- Gutierrez, G. (2011). Etude du comportement thermique et sous irradiation du xénon dans l'oxycarbure de zirconium Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole doctorale de physique et Astrophysique.
- Harteck, P. and S. Dondes (1955). "Decomposition of carbon dioxide by ionizing radiation." J. Chem. Phys. **23**: 903.
- Helveg, S., J. Sehested, et al. (2011). "Whisker carbon in perspective." Catalysis Today **178**(1): 42-46.
- Hering, H. (1961). Production du graphite. Génie atomique : les matériaux nucléaires. B. d. s. e. t. nucléaires. **1**.
- Honig, R. E. and C. W. Sheppard (1946). "An experimental comparison of the chemical effects of deuterons and of alpha particles on methane and n-butane." J. Phys. Chem. **50**: 119.
- Jeet, K., V. K. Jindal, et al. (2012). "Three-stage structural modification of carbon nanotubes by swift heavy ion irradiation." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **285**(0): 30-36.
- Jin, Y., R. Yang, et al. (2000). "Investigation of the strong electronic excitation effect in fullerite films induced by swift ions." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **164-165**(0): 391-395.
- Jones, A. N. and B. J. Marsden (2010). Nuclear graphite manufacture, microstructure and virgin properties. 2nd Nuclear Graphite Course. St. Jacut.
- Jóźwiak, W. K., M. Nowosielska, et al. (2005). "Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing Ni and noble metal: I. Characterization and activity of SiO₂ supported Ni-Rh catalysts." Applied Catalysis A: General **280**(2): 233-244.
- Karlusic, M. and M. Kaksic (2012). "Thermal spike analysis of highly charged ion tracks." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **280**: 103-110.
- Kelly, B. T. (1982). "Graphite - The most fascinating nuclear material." Carbon **20**: 3-11.
- Kim, E. S. and H. C. No (2006). "Experimental study on the oxidation of nuclear graphite and development of an oxidation model." Journal of Nuclear Materials **349**(1-2): 182-194.
- Kinchin, G. H. (1954). "Changes in the electrical properties of graphite due to neutron irradiation." Journal of Nuclear Energy (1954) **1**(1-2): 124-129.
- Lampe, F. W. (1957). "High energy electron irradiation of methane. Remarks on the reaction mechanism." J. Am. Chem. Soc. **79**: 1055.
- Lang, F. M. (1968). "Dégazages thermique sous vide du graphite nucléaire après oxydation radiolytique. Comparaison avec l'oxydation thermique." Carbon **6**: 817-826.

- Laurent, G. (2010). Carbonaceous radioactive waste treatment. Brevet US 2011/0319699 a1.
- Lehtinen, O. and T. Nikitin (2011). "Characterization of ion-irradiation-induced defects in multi-walled carbon nanotubes." New Journal of Physics **13**.
- Lejeune, M. and M. Leboulanger (1974-1975). Dépôts sur gaine Chinon 2 : Compte rendu de réunion tenue à Chinon.
- Lemaignan, C. (2003). Science des matériaux pour le nucléaire.
- Lespade, P., Marchand, A., et al. (1984). "Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman." Carbon **22**(4/5): 375-385.
- Li, B., Y. Feng, et al. (2013). "The effect of gamma ray irradiation on the structure of graphite and multi-walled carbon nanotubes." Carbon **60**(0): 186-192.
- Lind, S. C. and D. C. Bardwell (1925). "The chemical action of gaseous ion produced by alpha particles. VI Réactions of the oxides of carbon." J. Am. Chem. Soc. **47**: 2675-2697.
- Lind, S. C. and D. C. Bardwell (1926). "The chemical actions of gaseous ions produced by alpha particles. IX Saturated hydrocarbons." J. Am. Chem. Soc. **48**: 2335.
- Liu, J., M. D. Hou, et al. (2003). "STM and Raman spectroscopic study of graphite irradiated by heavy ions." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **212**(0): 303-307.
- Liu, J., R. Neumann, et al. (2001). "Tracks of swift heavy ions in graphite studied by scanning tunneling microscopy." Physical review **64**.
- Liu, J., H. J. Yao, et al. (2006). "Temperature annealing of tracks induced by ion irradiation of graphite." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **245**(1): 126-129.
- Loussot, C., C. Pichon, et al. (2006). "Trapping of radiolytic hydrogen by amorphous cobalt oxysulfide." Journal of Nuclear Materials **359**(3): 238-246.
- Marchand, B. (2012). Effets de la température et de l'irradiation sur la mobilité du xénon dans le dioxyde d'uranium : étude profilométrique et microstructurale, Université Claude Bernard Lyon 1.
- Maslova, O. A., M. R. Ammar, et al. (2012). "Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy." Physical Review B **86**(134205): 1-5.
- Molnár, G. L., Z. Révay, et al. (2004). "Accurate absolute intensities for the $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)$ reaction gamma-ray standard." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **213**(0): 32-35.
- Monthieux, M. (1997). Lecarbonate dans tous ses états, Gordon et Breach Science
- Muradov, N., F. Smith, et al. (2005). "Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction." Catalysis Today **102–103**(0): 225-233.
- Muradov, N. Z. and T. N. Veziroğlu (2005). "From hydrocarbon to hydrogen–carbon to hydrogen economy." International Journal of Hydrogen Energy **30**(3): 225-237.
- Neighbour, G. B. (1999). "Modelling Dimensional Change With Radiolytic Oxidation in AGR Moderator Graphite." Kluwer Academic Press Ageing studies and lifetime extension of materials.
- Nikolaenko, V. A. and V. I. Karpukhin (1996). "Radiation annealing of defects under the effect of γ -radiation." Journal of Nuclear Materials **233–237, Part 2**(0): 1067-1069.
- NIST. (2013). "National Institute of Standards and Technology."
- Niwase, K., K. Nakamura, et al. (1990). "On the amorphization of neutron-irradiated graphite." Journal of Nuclear Materials **170**(1): 106-108.
- Norfolk, D. J., R. F. Skinner, et al. (1980). Carbonaceous deposition during irradiation of CO₂ containing small quantities of CH₄ and CO. C. C. Baden-Baden: 263-266.
- Otsuka, K., Y. Shigeta, et al. (2002). "Production of hydrogen from gasoline range alkanes with reduced CO₂ emission." International Journal of Hydrogen Energy **27**(1): 11-18.
- Papirer, E., R. Lacroix, et al. (1995). "XPS study of the halogenation of carbon black - Part 2. chlorination." Carbon **33**(1): 63-72.
- Parraud, S. (2006). Graphite des empilements des réacteurs UNGG : Chinon A3, Bugey 1, Saint-Laurent A2. Synthèse des propriétés mécaniques et de dégazage.
- Petit, A., C. Phalippou, et al. (1991). "Radiolytic corrosion of graphite surveillance and lessons drawn from the operation of the Bugey-1 reactor." IAEA-TECDOC-690 Proceedings of a specialists Meeting held in Tokai-mura Japan: 265-272.

- Petit, L. (2009). The carbon-14 within irradiated graphite from French GCR: main issues and review of the present understanding addressing Low-Level Long-Lived waste disposal, EDF R&D.
- Petit, L. (2011a). Characterization of Radionuclides in graphite waste. IAEA. meeting, Treatment of Irradiated Graphite to Meet Acceptance Criteria for Waste Disposal (diffusion limitée).
- Petit, L. (2011b). Le chlore 36 dans le graphite des centrales UNGG - Etat des connaissances, EDF R&D.
- Petit, L. (2013). Graphite waste management options in France. Carbowaste/IAEA meeting, Mars 2013, Lituanie.
- Pichon, C. (2006). Inhibition de la production d'hydrogène radiolytique dans les déchets nucléaires de type enrobes bitumineux: étude de l'interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt, Ecole doctorale de chimie.
- Pimenta, M. A., G. Dresszlhaus, et al. (2006). "Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy." Physical Chemistry Chemical Physics.
- Pipon, Y. (2006). Diffusion thermique et sous irradiation du chlore dans le dioxyde d'uranium Université Claude Bernard Lyon-I, Ecole doctorale de physique et Astrophysique.
- Poncet, B. and L. Petit (2013). "Method to assess the radionuclide inventory of irradiated graphite waste from gas-cooled reactors." J. Radioanal. Nucl. Chem.
- Reuss, P. (2003). Précis de neutronique, EDP Sciences.
- Reuss, P. (2007). L'épopée du nucléaire: Une histoire scientifique et industrielle, EDP Science.
- RN (2007). Mini table de radionucléides.
- Rostrup-Nielsen, J. and D. L. Trimm (1977). "Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts." Journal of Catalysis **48**(1-3): 155-165.
- Rostrupnielsen, J. R. and J. H. B. Hansen (1993). "CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals." Journal of Catalysis **144**(1): 38-49.
- Rouzaud, J.-N. (2012). Communication personnelle.
- Rouzaud, J. N. and A. Oberlin (1989). "Structure, microtexture and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons." Carbon **27**: 517-529.
- Rouzaud, J. N., A. Oberlin, et al. (1983). "Carbon films: Structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy)." Thin Solid Films **105**(1): 75-96.
- Rudolph, P. S. and S. C. Lind (1960). "Kinetics of the Alpha Radiolysis of Carbon Monoxide." The journal of Chemical physics **33**(3): 705.
- Sadezky, A., H. Muckenhuber, et al. (2005). "Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information." Carbon **43**(8): 1731-1742.
- Salver-Disma, F., J. M. Tarascon, et al. (1999). "Transmission electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling." Carbon **37**(12): 1941-1959.
- Schmidt, M. (1964). Polymerisation thermique et sous rayonnement du sous oxyde de carbone.
- Sette, F., G. K. Wertheim, et al. (1990). "Lifetime and screening of the C 1s photoemission in graphite." Physical review B **41**(14): 9766-9770.
- Silbermann, G. (2013). Effet de la température et de l'irradiation sur le comportement du carbone 14 et de son précurseur azote 14 dans le graphite nucléaire. Etude de la décontamination thermique du graphite en présence de vapeur d'eau. Université Claude Bernard Lyon-I, Ecole doctorale de physique et Astrophysique.
- Smith, R. N., D. A. Young, et al. (1963). "The structure and properties of Carbon Suboxide polymer." Inorganic Chemistry: 829.
- Strandring, J. and B. W. Ashton (1965). "The effect of radiolytic oxidation by carbon dioxide on the porosity of graphite." Carbon **3**(2): 157-165.
- Tanabe, T., T. Maruyama, et al. (1995). "Radiation damage of graphite: degradation of material parameters and defect structures." Fusion Engineering and Design **29**(0): 428-434.
- Telling, R. H. (2003). Radiation defects in graphite, University of Sussex.
- Toulemonde, M., E. Paumier, et al. (1993). "Thermal spike model in the electronic stopping power regime." Radiation effects and defects in solides **126**: 201-206.
- Tribet, M. (2007). Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite.
- Tsai, S.-C., E. W. Huang, et al. (2013). "Microstructural evolution of nuclear grade graphite induced by ion irradiation at high temperature environment." Journal of Nuclear Materials **434**(1-3): 17-23.
- Tuinstra, F. and J. L. Koenig (1970). "Raman spectrum of graphite." J. Chem. Phys. **53**: 1126-1130.
- Ugarte, D. (1995). "Onion-like graphitic particles." Carbon **33**(7): 989-993.

- Vaudey, C.-E. (2010). Effets de la température et de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire: conséquences pour le stockage des graphites irradiés des réacteurs UNGG Université Claude Bernard Lyon-I, Ecole doctorale de physique et Astrophysique.
- Vaudey, C. E., C. Gaillard, et al. (2011). "Chlorine speciation in nuclear graphite studied by X-ray Absorption Near Edge Structure." Journal of Nuclear Materials **418**(1–3): 16-21.
- Vaudey, C. E., N. Toulhoat, et al. (2010). "Chlorine speciation in nuclear graphite: consequences on temperature release and on leaching." Radiochim. Acta **98**: 667-673.
- Vendé, L. (2012). Comportement des déchets graphite en situation de stockage : relâchement et répartition des espèces organiques et inorganiques du carbone 14 et du tritium en milieu alcalin Université de Nantes - Angers - Le Mans.
- Walker, P. L. and F. Rusinko (1957). Effect of impregnation and subsequent burn off on physical properties of graphitised carbon rods. Proc. Carbon Conf. Buffalo: 633-643.
- Wasselin, V. T. (2000). Processus primaire en chimie sous rayonnement - influence du transfert d'énergie linéique sur la radiolyse de l'eau.
- Wei, J.-M., B.-Q. Xu, et al. (2000). Stable Ni/ZrO₂ catalyst for carbon dioxide reforming of methane. Studies in Surface Science and Catalysis. F. V. M. S. M. Avelino Corma and G. F. José Luis, Elsevier. **Volume 130**: 3687-3692.
- Wickam, A. (2012). Analysing recoil energy effects to determine radioisotope speciation and behavior in irradiated graphite. INGS, Meitingen.
- Wickham, A. J., J. V. Best, et al. (1977). "Recent advances in the theories of carbon dioxide radiolysis and radiolytic graphite corrosion." Radiation Physics and Chemistry (1977) **10**(2): 107-117.
- Willis, C. and A. W. Boyd (1976). "Excitation in the radiation chemistry of inorganic gases." Int. J. Radiat. Phys. Chem. **8**: 71-111.
- Wood, C. J. (1980). Coolant chemistry in CEGB reactors: 7-77.
- Wright, J. (1980). "Historical introduction to gas chemistry in nuclear reactors." Introduction of Salford: 1-5.
- Xiaowei, L., R. Jean-Charles, et al. (2004). "Effect of temperature on graphite oxidation behavior." Nuclear Engineering and design **227**(3): 273-280.
- Xu, Z., L. Liu, et al. (2009). "Graphitization of polyacrylonitrile carbon fibers and graphite irradiated by γ rays." Materials Letters **63**(21): 1814-1816.
- Yvars, M., M. D. Noblet, et al. (1973). Caractéristiques physico-chimiques des dépôts carbonés obtenus par radiolyse de l'oxyde de carbone - oxydation des dépôts. CEA.
- Zhai, P. F., J. Liu, et al. (2011). "Velocity effect of swift heavy ions in graphite studied by Raman spectroscopy." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **269**(18): 2035-2039.
- Ziegler, J. F. and U. Littmark (1985). "The Stopping and Range of Ions in Solids." Pergamon Press.